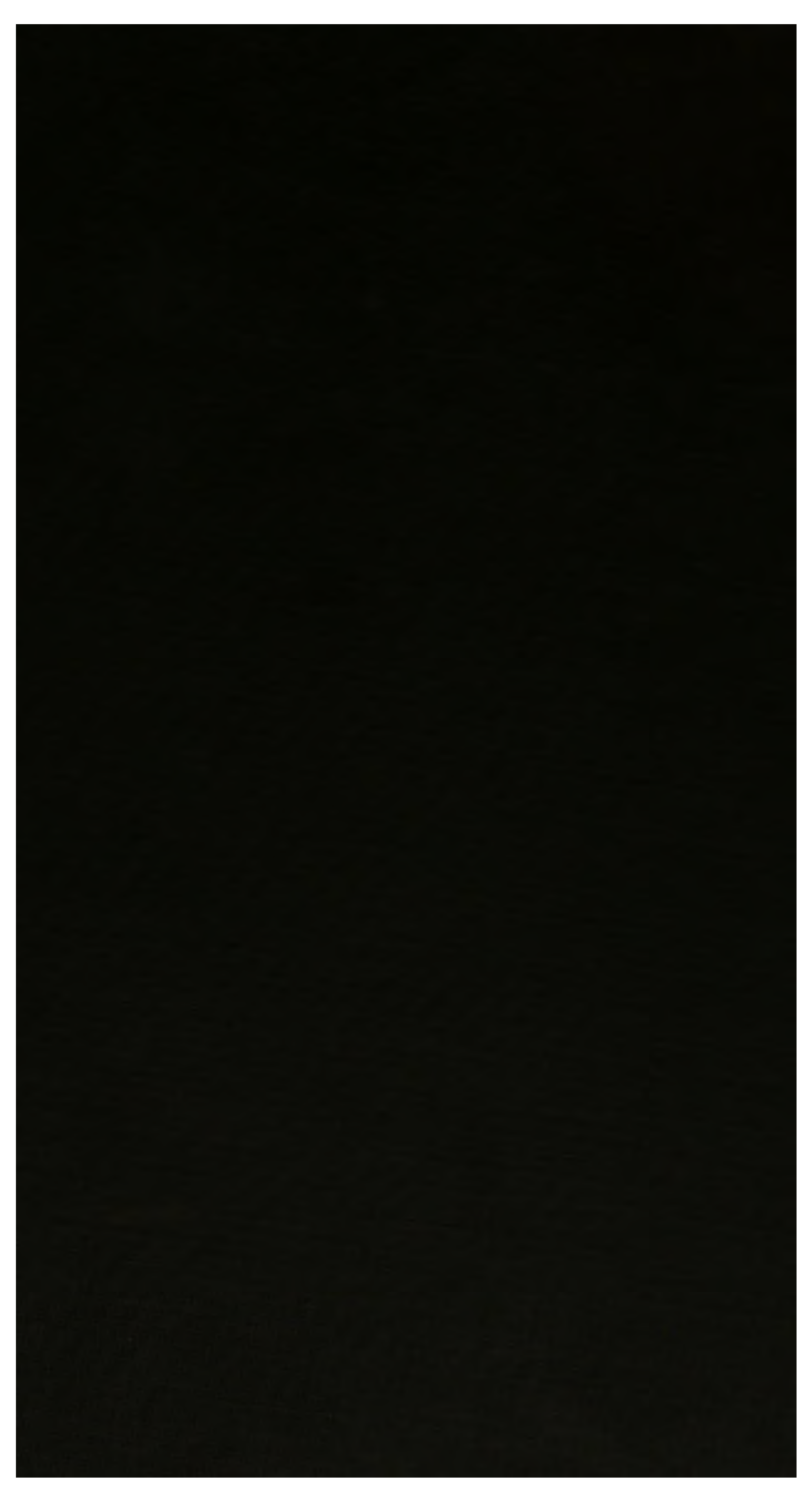
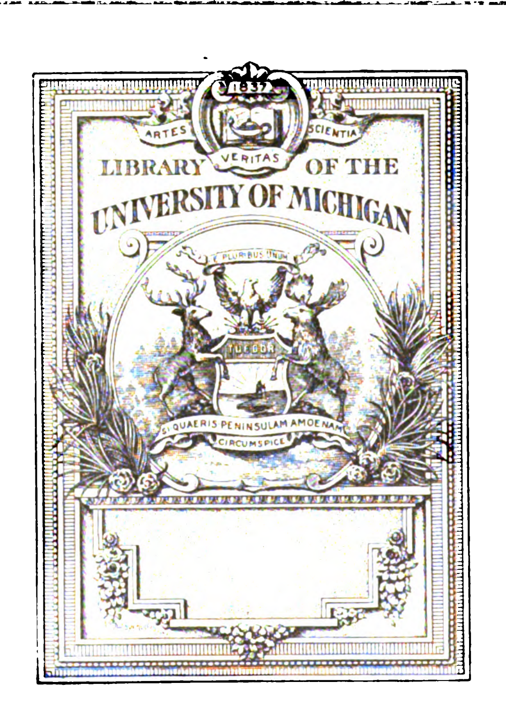




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

(ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT)

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD

Privatdozent an der Universität Leipzig

BAND III

(1911—1912)

Mit 39 Abbildungen im Text und 3 Tafeln



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1912

Autoren-Register

zu „Kolloidchemische Beihefte", Band III (1911—1912)

INHALTS-VERZEICHNIS

(Ein Autoren Register befindet sich am Schluß dieses Bandes)

Die Kolloidchemie der histologischen Silberfärbungen.

Von Raphael Ed. Liesegang.

(Aus dem Neurologischen Institut, Frankfurt a. Main. Direktor: Prof. Dr. Ludwig Edinger.) (Eingegangen den 23. Juni 1911.)

Einleitung.

Wundervolle Erfolge das eine Mal, mißratene Präparate das andere Mal, wechseln einander ab, wenn man nach den Angaben R. Cajal's Gehirnstücke zuerst mit Silbernitrat durchtränkt und dann Hydrochinon oder eine andere Entwicklersubstanz folgen läßt. Gelang das Verfahren, so hat man kein Verlangen nach einem besseren. Nur die Sicherheit läßt zu wünschen übrig. Eine Erforschung seiner chemischen und physikalischen Grundlage könnte Aussicht haben, die Sicherheit etwas zu erhöhen.

Solche Studien zeigten bald, daß der Vorgang bisher allzu einfach ausgelegt worden sei. Es zeigte sich, daß die meisten Substanzen, welche zur Anwendung gelangen, nicht einfache, sondern mehrfache Funktionen haben. Das Silbernitrat entwickelt nicht nur das Präparat, sondern es hat zuvor eine vollkommen andere Funktion auszuüben, die gar nichts mit der Entwicklung zu tun hat. Aus der Perspektive eines Photochemikers betrachtet, ist das histologische Präparat am Anfang wie eine unbelichtete photographische Platte. Damit man ein Bild auf letzterer entwickeln könne, müßte man sie erst belichten. Was hier die Belichtung tut, das leistet bei dem Verfahren von R. Cajal und M. Bielschowsky das Silbernitrat bei seiner ersten Einwirkung: Es schafft Silberkeime hinein, die bei der nachfolgenden Entwicklung durch Anlagerung von naszierendem Silber vergrößert werden. Das, was man bisher als Hauptsache annahm, macht nur das fast latente Bild sichtbar.

Und ebenso wie das Silbersalz hier mehrfache Funktionen aufweist: eine bekeimende und eine verstärkende, so ergeben sich solche

auch bei einer Anzahl der anderen angewandten Chemikalien, z. B. beim Formol und Alkohol. Obgleich die Bedeutung der Nebenwirkungen dem biologischen Forscher bekannt ist, ist es doch notwendig, hier besonders darauf hinzuweisen, weil sie bisher zu wenig beachtet wurden. Deshalb ein immer wiederkehrendes: divide et cognosce! —

* * *

Das Cajal'sche Verfahren der Fibrillenversilberung gelang bisher nur im Block. So wertvoll diese Möglichkeit für die Herstellung von Serienschnitten ist, für die Erforschung des Wesens all der Vorgänge war diese bisher notwendige Beschränkung nicht gut. In der Sprache des Gleichnisses, welches den Prozeß mit den photographischen in Verbindung brachte, kann man sagen: Der Färber, welcher vom Anatomen einen Block zur Versilberung bekommt, ist in gleicher Lage, wie ein erfahrener Photograph, zu dem ein Amateur mit der Bitte kommt, er solle Bromsilberplatten entwickeln, deren Lichtempfindlichkeit und Belichtungszeit unbekannt sind. Und der Photograph soll dabei in vollkommener Dunkelheit entwickeln, so daß er all seine Kunstgriffe, mit denen er sonst z. B. eine stark überbelichtete Platte noch rettet, nicht anwenden kann.

Was zu dem einen Teil des Gleichnisses berechtigt, ist dies: Das histologische Material ist nicht ein Mal wie das andere Mal. Das gleiche Gehirn zeigt an verschiedenen Stellen verschiedene Affinität zum bekeimenden Silbersalz. Es ist so, als habe der Trockenplattenfabrikant Platten von verschiedener Empfindlichkeit in ein Paket getan. Mancher Cajalblock von ganzen Gehirnen ist beiseite gelegt worden, weil er an einer Seite angeschnitten wurde, an welcher der Zufall einen Mißerfolg diktiert hatte; blieb man trotzdem unverdrossen am Mikrotom, so fand man auf einmal anderswo ausgezeichnete Stellen.

Eine bessere Erforschung der Verhältnisse wurde möglich, als es gelang, die Bekeimung nach Entwicklung einzelner Schnitte mit dem Auge zu verfolgen (als der Photograph nicht mehr gezwungen war, mit unbestimmt belichteten Platten und ganz im Dunkeln zu arbeiten.) Daß dies mit den von R. Cajal angewandten Chemikalien eben so gut möglich sein müsse, wie bei dem Bielschowsky'schen Verfahren, war vom rein chemischen Gesichtspunkte aus selbstverständlich. Aber in der Praxis scheiterten die Versuche daran, daß meist starke Silberniederschläge sich auf den Schnitten ablagerten. Durch einen kleinen technischen Kunstgriff ließen sich diese Ausfällungen nun vermeiden: Indem dem Entwickler eine Substanz zugesetzt wurde, welche den Zusammentritt der Silbermoleküle zu größeren Komplexen ver-

zögert. — Als solches Schutzkolloid kann z. B. eine Lösung von Gummiarabikum dienen.

Daß durch diese minimale Modifikation des Cajal-Verfahrens ein verhältnismäßig sehr rasches Arbeiten möglich ist, daß dabei nicht die störenden Unterschiede zwischen Oberfläche und Tiefe des Blockes wie bei der normalen Methode auftreten, sei nur nebenbei erwähnt. Für das erstrebte Ziel war die Möglichkeit des Einblickens ungleich wichtiger. Und da der die zweite Phase der Versilberung, d. h. der die Entwicklung betreffende Teil, bei dem Cajal'schen Verfahren in chemischer und physikalischer Beziehung klarer zu liegen schien als bei demjenigen von M. Bielschowsky, wurde das Studium des ersteren zunächst bevorzugt.

Allgemeine Chemie des Verfahrens.

Der häufig gebrauchte Vergleich mit dem photographischen Verfahren könnte den Wissenswilligen irre leiten. Man darf nämlich nicht an eine Analogie mit der Entwicklung einer Trockenplatte denken. Letzterer war die Methode von Simarro nachgebildet, welcher Chlor- oder Bromsilber innerhalb des Gewebes erzeugte. Was gewöhnlich nur als eine Modifikation hiervon aufgefaßt wird: das Cajal-Verfahren ist in physikalischer Beziehung ein prinzipiell anderes. Es entspricht dem alten nassen Verfahren, welches heute verhältnismäßig nur noch selten angewandt wird.

Man kann eine belichtete Trockenplatte erst fixieren und — so unglaublich das klingen mag — danach entwickeln. Ein gewöhnlicher Entwickler findet natürlich keine Substanz, auf welcher er wirken könnte, in der Gelatineschicht; denn diese ist durch das unterschwefligsaure Natron vollkommen von Bromsilber befreit. Läßt man jedoch ein Gemisch von Hydrochinon und Silbernitrat auf die vollkommen glasklare Platte wirken, auf welcher auch nicht die geringste Spur eines Bildes zu sehen war, so entwickelt sich ein solches. (Vorausgesetzt, daß man etwas länger als normal belichtet hatte.) Es entsteht fein verteiltes Silber in der Lösung und dieses lagert sich an den belichtet gewesenen Stellen ab und schwärzt sie. — Das Licht hatte aus dem Bromsilber äußerst minimale Spuren von metallischem Silber erzeugt, welches auch bei der Fixirnatron-Behandlung dort blieb. Diese Silberkeime des latenten Bildes werden durch das in der Flüssigkeit naszierende Silber vergrößert und so sichtbar.

Die gleichen Verhältnisse findet man auch bei den nach R. Cajal behandelten Präparaten: Zuerst werden Keime von metallischem Silber

(allerdings nicht unter Mitwirkung des Lichtes) erzeugt, dann diese durch neu entstehendes metallisches Silber vergrößert.

Die Silberkeime entstehen sowohl im Block wie im Schnitt durch eine Vorbehandlung mit Silbernitratlösung. Man kann nicht etwa mit der Idee, daß ein Mikrotomschnitt wegen seiner Dünnigkeit dem silberhaltigen Entwickler sofort zugänglich sei, letzteren gleich anfangs einwirken lassen. Ohne Vorbehandlung mit Silbernitrat allein, würde sich der Schnitt wie eine unbelichtete Trockenplatte im Entwickler verhalten.

* * *

Die Färbung im Schnitt erfolgt im großen und ganzen folgendermaßen:

a) Gefrierschnitte von etwa 10 μ von formolgehärtetem Material. Auffangen in destilliertem Wasser.

b) Bekeimung in 0,75—5 prozentigem Silbernitrat. Bei Verwendung schwacher Lösungen Brutofenwärme. Die Schnitte müssen dann einen leichten orangefarbenen Ton annehmen. Dauer je nach dem Material wenige Minuten oder stundenlang.

c) Zur Entwicklung: Die zum Bekeimen benutzte Silberlösung, in welcher die Schnitte liegen bleiben, wird mit etwa der gleichen Menge einer zirka 50 prozentigen Lösung von Gummiarabikum in destilliertem Wasser versetzt. Nach guter Mischung dazu etwa die gleiche Menge einer 5 prozentigen Lösung von Hydrochinon in destilliertem Wasser. — Bei genügend bekeimten Schnitten ist eine genügend tiefe Entwicklung nach zirka zwei Minuten erfolgt, ehe die Entwicklerlösung sich zu sehr getrübt hat.

d) Fixieren durch Zuguß einer zirka 10 prozentigen Lösung von Fixiernatron oder Uebertragung der Schnitte in letzteres. (In diesem Fall muß vermieden werden, daß Fixiernatronspuren mit dem Glasstab in den Entwickler kommen.) Bald danach Uebertragung in Leitungswasser.

Unbedingt notwendig ist dies Fixieren nicht. Man kann auch die Schnitte aus dem Entwickler zuerst in eine große Schale mit destilliertem Wasser und daraus in viel Leitungswasser übertragen.

e) Uebliche Einbettung in Kanadabalsam. — Erwähnt sei, daß die zirka 2000 Versuchspräparate in viel primitiverer Weise konserviert wurden: Auffangen aus dem Waschwasser auf einem Präparatenglas; Auftropfen von fünfprozentiger Gelatinelösung, sodaß alles bedeckt ist; einen Tag bei Zimmertemperatur trocknen lassen; Auftropfen von

etwas Spritlack; hierauf ein Deckglas. Nach eintägigem Trocknen in der Wärme kleben die Präparate nicht mehr.

* * *

Ueberfärbte Schnitte lassen sich durch Nachbehandlung mit Eisenchlorid, mit rotem Blutlaugensalz oder mit den in der Photographie gebräuchlichen Abschwächern nicht allein heller machen, sondern oft auch vorteilhaft differenzieren. Zuweilen — aber durchaus nicht immer — ist Vergoldung angebracht. Zu schwach entwickelte Schnitte können nach guter Auswaschung des Fixiernatrons weiter mit einer Mischung von Silbernitrat, Gummiarabikum, Hydrochinon verstärkt werden. (Dies ist übrigens auch bei zu schwach im Block versilberten Präparaten nach dem Schneiden möglich.) Man hat schließlich noch kompliziertere Mittel zur Verfügung, um die Färbung zu verbessern: etwas stärker herauszuholen, was zu schwach angedeutet war, und gleichzeitig ein Allzudunkles oder Unerwünschtes abzuschwächen. So lassen sich ganz ungewöhnliche Effekte erzielen, wenn man den entwickelten Schnitt kurz mit Eisenchlorid behandelt, sodaß nur die Elemente der grauen Substanz (z. B. eines Kleinhirns), durch Umwandlung in Chlorsilber gebleicht sind, indem man dann die Elemente der meist tief geschwärzten weißen Substanz durch Behandlung mit Salpetersäure ganz von Silber befreit und darauf das Chlorsilber der Rinde durch alkalisches Hydrochinon wieder schwärzt. Makroskopisch kann dann das Bild ein vollkommenes Negativ zu dem ursprünglich vorhanden gewesenen Positiv sein. — Auch durch die für gewisse Zwecke so wichtige Vorbehandlung mit Alkohol usw., auf welche erst später eingegangen werden soll, kann die Färbung außerordentlich modifiziert werden.

Diese Operationen mögen etwas kompliziert scheinen. — Es ist da wie bei einem Verfahren zur Rettung von scheinbar ganz verlorenen Negativen, das einmal empfohlen wurde. Man machte ihm zum Vorwurf, daß für jedes Bild zwei neue Chlorsilber-Platten zum Ueberdruck geopfert werden müßten. Zu dem komplizierteren Verfahren wird man nur dann greifen, wenn das Material sehr wertvoll ist und wenn man nicht mit einem anderen Stück neu anfangen kann: mit etwas anderer Vorbehandlung, Bekeimung, Entwicklung. Auch der Photograph opfert ja dann gern etwas Material und Zeit, wenn die Neuaufnahme eines wertvollen Objekts unmöglich ist.

* * *

Von dem, was sich im Schnitt färbt, sei zunächst nur im allgemeinen gesagt, daß es bei Nichtbenutzung der angedeuteten reichen

Auswahl von Nachbädern so ziemlich das Gleiche ist, was man bei Befolgung der verschiedenen Angaben von R. Cajal in Blöcken erzielen kann. — Ueberraschen wird es den Histologen, der zum ersten Mal Schnitte zu verschiedenen Zeiten aus dem Entwickler nimmt, wie — bis zu einem gewissen Maximum — immer mehr Fibrillen zur Sichtbarkeit gelangen, je länger er entwickelt.

Die Bekeimung.

Das Bekeimungsproblem sei zunächst von der chemischen Seite, dann von gewissen physikalischen Gesichtspunkten aus betrachtet. Erst danach soll auf das Histologische eingegangen werden.

Die Ausführlichkeit sei durch den Hinweis motiviert, daß grade auf die Bekeimung außerordentlich viel ankommt. Viel mehr als auf das Spätere, was die aufgenommenen Keime in der Hauptsache nur größer, sichtbarer macht.

Daß ein prinzipieller Unterschied zwischen der Funktion des Silbersalzes bei der Bekeimung und bei der Entwicklung bestehe, wurde schon betont. Es ist wie bei einer photographischen Platte, bei der auch die Entwicklung nicht die Bekeimung durch Belichtung ersetzen kann. Andererseits gibt bloße Belichtung keine geeignete Kraft. Wie eine noch so lange belichtete Trockenplatte ein auch nicht annähernd so kräftiges Bild hervorbringt, wie die richtige Mischung von Lichtwirkung und Entwicklung.

* * *

Das in Silbernitrat gelegte Gewebe färbt sich an gewissen Stellen. Man pflegt dieselben argentophil zu nennen. Dieser Ausdruck birgt jedenfalls viel Irreführendes in sich. Legt man unbekeimte Schnitte in die Hydrochinon-Silbernitrat-Mischung, so entwickeln sie nicht; nach vorausgegangener Bekeimung wohl. Hier hat also Silber das Präparat argentophil gemacht. — Tränkung eines Gewebeblocks mit einer verdünnten Chlornatriumlösung bedingt, daß sich bei der Nachbehandlung mit Silbernitratlösung darin Chlorsilber bildet. War die Chlornatriumlösung sehr stark, so geht überhaupt kein Silbersalz ins Gewebe, sondern alles Chlorsilber bildet sich in der umspülenden Flüssigkeit. Das Gewebe ist also durch ein Zuviel des argentophilen Körpers argentophob geworden. — Diese Gründe mögen genügen, um die Scheu vor dem Gebrauch dieses Wortes zu motivieren.

Das in Silbernitrat gelegte Gewebe färbt sich an gewissen Stellen. z. B. in den Achsenzylindern. Daß es sich in diesem Fall um eine

Reduktion des Silbersalzes handele, war zunächst fast selbstverständlich. Aber immer wieder kamen Anfechtungen, welche diesen Glauben zu erschüttern versuchten.

Gewisse, anderslautende Angaben in der Literatur erschienen für die Begründung der Zweifel noch am harmlosesten. Die von A. B. Macallum[1]) und von Achard und Aynaud[2]) betonte Bedeutung der Gewebschloride für eine Bindung des Silbersalzes als Chlorsilber mag vielleicht Bedeutung für die Erklärung der Argyrie und der Färbung der Kittlinien zwischen den Endothelien haben. Für die Cajal'sche Bekeimung würde die Chlorid-Gegenwart dagegen eher störend als fördernd wirken. Man müßte dann daneben doch wieder eine Reduktion des Chlorsilbers annehmen. Das bei der Kittlinien-Methode benutzte äußere reduzierende Agens: das Licht ist aber bei R. Cajal und M. Bielschowsky unnötig. Es kann sogar schädlich sein, indem es falsche Keime schafft: dort, wo sich Silberchlorid, -phosphat usw. gebildet hatte. Man schließt es deshalb hierbei besser ganz aus, indem man die Bekeimung in einer braunen Flasche vornimmt.

Verdächtiger konnte es schon scheinen, als eine Bekeimung mit kolloiden Lösungen von metallischem Silber gelang. Natürlich nur bei Schnitten, nicht bei Blöcken; denn dies Material ist nicht diffusibel. Und deshalb bekeimte es auch trotz der Dünne der Schnitte nur deren oberflächliche Partien, z. B. die angeschnittenen Ganglienzellen, wodurch natürlich ganz andere Effekte zustande kamen, als bei der Bekeimung mit einem echtgelösten Silbersalz. (Die Versuche wurden angestellt mit einem zweiprozentigen nach Carey Lea mit Ferrozitrat hergestelltem Silbersol. Dessen mit Dextrin hergestelltes Präparat versagt dagegen, weil dieser organische Körper zu starke Schutzkolloid-Wirkung hat.) — Es stellte sich dann aber heraus, daß diese Bekeimung auf anderem Prinzip beruht: auf einer Ausflockung des Kolloids und einer Adsorption desselben. Sollte beides auch bei der Cajal-Methode mit im Spiel sein, so müßte doch irgend eine Reduktionswirkung vorhergehen: das metallische Kolloid müßte sich erst bilden. Für die Bekeimungstheorie konnte dieser Seitenblick aber immerhin von Bedeutung sein und zur Teilung in zwei mögliche Phasen anregen: in diejenige der Reduktion und diejenige der Ausflockung und Adsorption; zwei Phasen, die sich nicht unbedingt am gleichen Ort abspielen müßten.

---

[1]) A. B. Macallum, Rep. Brit. Ass. 1905, 554.

[2]) Achard und Aynaud, Compt. rend. 1906.

Gefährlicher für die Erklärung der tatsächlich vorhandenen Reduktion war folgendes: Falsch bekeimte, auch entwickelte Schnitte waren nach den in der Photographie üblichen Methoden vom Silber befreit worden. Z. B. durch Ueberführung desselben mittelst Eisenchlorid oder Kupferchlorid in Chlorsilber und nachfolgendem Lösen des letzteren in unterschwefligsaurem Natron oder durch Behandlung mit dem Farmer'schen Abschwächer, einer Mischung von rotem Blutlaugensalz und Fixiernatron. Das Unwahrscheinliche sollte versucht werden: ob eine neue Bekeimung mit Silbernitrat möglich sei. Und sie war es tatsächlich. Es konnte vielleicht noch nicht alles Reduzierende bei der ersten Bekeimung verbraucht worden sein. Deshalb wurden andere Schnitte wochen-, monatelang mit starken Silbernitratlösungen, selbst nach Zusatz von Ammoniak in der Wärme behandelt. Von diesen war eigentlich zu erwarten, daß das Reduzierende verbraucht sei. Und doch ließen sie sich nach jener Bleichung von neuem bekeimen. Und dieser Prozeß ließ sich auch öfter wiederholen. — Das Rätsel löste sich, als nach einer wirklich völligen Entfernung des Silbers aus dem Schnitt mit Hilfe von Salpetersäure die deutliche Reaktion mit Silbernitrat ausblieb. Im Schnitt zurückgehaltene Spuren von Fixiernatron hatten bei den vorhergehenden Versuchen die neue Bekeimung vorgetäuscht. — — Es wiederholte sich übrigens hierbei die von Photochemikern (Lüppo-Cramer u. a.) beobachtete Erscheinung, daß die letzten Spuren der Silberkeime oft nur schwer zu entfernen sind, sodaß sich scheinbar entkeimte Schnitte auch ohne Nachbekeimung oft wieder entwickeln ließen.

Damit waren endlich die Hindernisse gegen die Annahme beseitigt, daß etwas Reduzierendes im Gewebe die Ursache für die Bekeimung sein müsse.

* * *

Welche chemischen Körper in dem Gewebe bewirken die Reduktion? — Eine Antwort hierauf ist vorläufig schwerlich zu geben. Straßner[1]) hat zwar kürzlich den labilen Wasserstoff von Sulfhydrylgruppen als denjenigen Bestandteil der tierischen Gewebe bezeichnet, welcher die unter Entfärbung erfolgende Reduktion des Methylenblaus herbeiführen soll. Aber eine Beschränkung auf diesen würde jedenfalls ein Fehler sein. Zu einer Zeit, in welcher der Charakter so vieler wichtiger Gehirnbestandteile als chemisches Individium angezweifelt wird, in welcher gerade das Protagon als Gemisch,

[1]) Straßner, Biochem. Zeitschr. **29**, 295, (1910).

das Nuklein als Kolloidverbindung bezeichnet worden war, würden einseitige chemische Definitionen überhaupt etwas gefährlich sein.

Hauptsächlich aber aus einem anderen Grunde wurden die Versuche unterbrochen, den Körper aus dem Gehirn zu isolieren. Bekanntlich läßt man die mit Methylenblau vital gefärbten Gewebe einige Zeit an der Luft liegen, damit die nervösen Elemente darin deutlicher blau werden. Die Erklärung, daß der hierbei eindiffundierende Sauerstoff das reduzierte Methylenblau wieder oxydiere, muß die Vermutung bestärken, daß bei einer chemischen Zerlegung des Gehirns wenigstens einige Substanzen durch Oxydation ihr Reduktionsvermögen verlieren müssen.

Der reine Chemiker würde dies durch Arbeiten in einem sauerstofffreien Raume zu vermeiden suchen. Aber für den histologisch denkenden Chemiker gibt es hier noch ein anderes wichtiges Bedenken gegen die Auskünfte der gewöhnlichen chemischen Analyse und der rein chemischen Isolationsversuche. Denn wenn das Gesamtmaterial eines Gewebes neutral gefunden wurde, konnte sich darin doch Säure und Alkali getrennt gegenüberstehen; selbst dann, wenn keine besonders trennenden Membranen zwischen ihnen waren. Dasselbe ist auch mit Oxydierendem und Reduzierendem möglich. Im Gehirn spielen aber gerade die isolierenden Lipoidhüllen, welche ein solches Getrenntbleiben außerordentlich begünstigen, eine große Rolle.

Zum Schluß sei noch gebeichtet, daß sich anßerdem das Chemikergewissen nicht ganz rein fühlte, weil die Möglichkeit vorhanden war, daß durch die Vorbehandlung etwas fremdes Reduzierendes in das geschnittene Material gebracht worden sei. Das ursprünglich nur in der Absicht, zu härten, benutzte Formol konnte einzelnen Körpern, von welchen es gebunden worden war, erhöhtes Reduktionsvermögen erteilt haben und so gewissermaßen als Beize oder Ambozeptor für das Silber wirken. (Aehnlich wie dies bei der Darstellung der Bindegewebsfibrillen nach P. Snessarew das Eisenoxydulsalz ist.) Oder es konnte vielleicht Oxydierendes beseitigt haben, welches neben dem sich Färbenden lag. — Wenn die für die Schnittmethode so wichtige Formolbehandlung bei der Blockbehandlung unnötig ist, brauchte dies durchaus nicht gegen obige Vermutung sprechen, weil der Block ja viel weniger oxydierenden Einflüssen zugänglich war.

Ein hiervon ganz abseits liegender Fall, bei welchem sich das Silber gar nicht in einem Materiellen gesammelt hatte, sondern in den ursprünlichen Frostspalten einer zum Einbetten benutzten Gelatine, soll nicht dahin ausgelegt werden, daß etwa eine Kapillarolyse Ursache

der Bekeimung sei. Es wird sich dabei vielmehr um eine Entwicklungserscheinung handeln: um eine Beziehung zum reduzierenden Silber

* * *

Eine mehr physikalische Seite des Problems war schon bei Besprechung der Möglichkeit gestreift worden, daß durch Membranen die Reaktion von zwei Stoffen, welche im Gewebe dicht nebeneinander liegen, gehindert werden könne. Diese Schutzwände können, wie Chr. E. Overton in seiner Lipoidhüllentheorie gezeigt hat, so außerordentlich dünn sein, daß sie mikroskopisch gar nicht zu fassen sind. Das drastische Beispiel für ihre große biologische Wirksamkeit ist wohl die Hinderung des Zutritts von Sauerstoff zu einem mit einer äußerst dünnen Oelschicht bedeckten Wasser, wodurch die im letzteren lebenden Tiere zugrunde gehen.

Mit derartigen Zutrittshinderungen und umgekehrt auch mit Toröffnungen muß man nun auch für jene Substanzen rechnen, welche bei der Cajal-Färbung die Hauptrolle spielen: für das Bekeimungssilber und den Entwickler.

Die Zutrittshemmer sind hier natürlich in erster Linie die Lipoide der Markscheiden. Liegt in ihnen auch noch so viel „Argentophiles", wenn das Silber nicht herankommt, bekeimt sich dort nichts.

Bekeimt man kurze Zeit Schnitte aus dem Großhirn und aus dem quergeschnittenen Rückenmark des gleichen Individuums, so färbt sich die weiße Substanz des letzteren sehr viel dunkler, als die des ersteren. Die leichtere Zutrittsmöglickeit spielt dabei keine unwesentliche Rolle. — Mehrmals wurde nun bei kurzen Bekeimungen beobachtet, das gewisse Felder in der weißen Substanz eines quergeschnittenen Rückenmarks ungefärbt blieben. Ein wirkliches Fehlen der Achsenzylinder war aber aus der Krankengeschichte durchaus nicht zu erwarten. Tatsächlich ließen sie sich bei längerdauernder Bekeimung als vorhanden nachweisen. L. Edinger stellte fest, daß es sich um jene Stränge handele, welche sich zuerst mit Markscheiden umgeben. Daß hier wirklich ein Lipoidreichtum dem Silbersalz anfänglich den Weg versperre, konnte durch Kontrollversuche bewiesen werden, bei welchen die Lipoide vorher (teilweise) durch Alkohol beseitigt worden waren. Bei diesen trat dann gleich die richtige Bekeimung ein. Und eine normale Markscheidenfärbung bewies den dortigen Lipoid-Reichtum.

Selbstverständlich hatte der Lipoidschutz bei diesem Beispiel nur Artefaktcharakter, d. h. normalerweise hätte bei dieser Schnittrichtung

der Zugang doch offen sein müssen. Eine seitliche Verstreichung des Lipoids braucht man aber nicht unbedingt anzunehmen. Es kann in der von L. Hermann beschriebenen Weise herausgequollen, seine abstoßende Wirkung auf die wässerige Flüssigkeit kann sich aber auch auf die nächste Umgebung erstreckt haben. — (Letzteres sieht man z. B. auch dann, wenn man versucht, einen Paraffinschnitt, der nicht von Einbettungsmaterial frei war, zu versilbern.)

Man hat jedenfalls damit zu rechnen, daß der Eintritt der Silberlösung oft nur am angeschnittenen Teil eines Achsenzylinders erfolgt: daß kein oder nur ein spätes Eindringen von der Längsseite desselben aus eintritt. Ein besonders typisches Beispiel für derartiges ist übrigens die Golgifärbung eines peripheren Nerven. Chromat- und Silbersalz haben hier nur an den Ranvier'schen Einschnürungen, wo die Markscheiden fehlen, Zutritt. Daß von dort aus dann die Fortbewegung durch Diffusion wie in einem Schlauche erfolgt und daß von den Längsseiten gar keine Salze kommen, das zeigen deutlich die als Fromman'sche Linien bezeichneten Artefakt-Schichtungen an.

Auf Grund dieser Hemmungserscheinungen lassen sich ganz eigenartige Effekte erzielen. So waren Schnitte eines menschlichen Kleinhirns mit der modifizierten Cajal'schen Methode fertig gestellt worden. Die Rinde enthielt in rotem Silber die Purkinje-Zellen mit ihren Dendriten. Um und in diesem liefen die Fibrillen aus schwarzem Silber. Die kleinen Zellen der Körnerschicht waren durch das Silber teils rot, teils schwarz gefärbt. Makroskopisch machte die bisher beschriebene Region den Eindruck eines mittelstarken Brauns. Dagegen erschien die durchentwickelte weiße Substanz wegen ihres Reichtums an schwarz gefärbten Fasern sehr viel dunkler. Legt man solche Schnitte in eine Eisenchloridlösung (1—2 Proz.), so schwächen sie sich ab, weil das gefärbte metallische Silber in weißes Chlorsilber übergeht. Bei einer kurzen Einwirkung dieses Mittels machen sich nun jene Einflüsse der Zutrittsbehinderung, welche für das Verständnis der Cajal'schen Schnittfärbung so außerordentlich wichtig sind, besonders deutlich bemerkbar. Die Abschwächung erfolgt hier nicht „gleichmäßig". Bezeichnet man nämlich schematisch den Gehalt an färbendem Silber bei WS (= weiße Substanz) als 8, denjenigen bei R (= Rinde) als 4, so ist nach kurzer Einwirkung des Eisenchlorids das Verhältnis nicht etwa WS : R = 4 : 2 (indem überall die Hälfte weggenommen war), auch nicht 6 : 2 (indem jetzt überall 2 Silber fehlten), sondern 8 : 2 oder selbst 8 : 0. Denn in WS hat die Reaktion wegen der Diffusionserschwerung noch gar nicht beginnen können, während

sie in R eventuell schon beendigt war. Die kurze Abschwächung hat also ein im photographischen Sinn hartes Bild geliefert.

Die Eisenchlorid-Abschwächung wurde als Beispiel genommen, weil hier die chemischen Verhältnisse viel einfacher als bei den verschiedenen Wirkungen der Silbersalze liegen. Dadurch tritt das Physikalische, welches hier beleuchtet werden sollte, klarer hervor. — Einige Möglichkeiten der Weiterbehandlung solcher anormal abgeschwächter Präparate seien hier nur kurz angedeutet, um zu zeigen, welche Konsequenzen die verschiedenen Durchlässigkeiten haben und wie man das oft Störende zu einem Guten umwandeln kann. Man kann das Chlorsilber der Rinde mit unterschwefligsaurem Natron wegschaffen und dann die Silberteilchen in der weißen Substanz als Keime für eine neue physikalische Entwicklung benutzen, sodaß WS : R = 16 : 0 wird. Umgekehrt kann man aber auch das metallische Silber aus der weißen Substanz mit Salpetersäure herauslösen. Das Chlorsilber der Rinde bleibt davon unbeeinflußt. Dieses kann dann nachher mit einem alkalischen Entwickler zu metallischem Silber reduziert werden, so daß die seltsame Gleichung WS : R = 0 : 4, oder nach einer Verstärkung = 0 : 8 richtig würde. — Für den Histologen, der sein Interesse oft mehr WS, oft mehr R zuwendet, wird die Möglichkeit solcher Korrekturen von Wichtigkeit sein. Daß im Grunde genommen damit Artefaktverhältnisse geschaffen werden, schadet ja nichts, wenn man sich immer bewußt bleibt, daß es solche sind. — —

Zeichnet man sich den Gehalt der verschiedenen Stellen an jenen Substanzen, welche Silberkeime zu schaffen vermögen, und für welche nun trotz aller Bedenken der Einfachheit wegen die alte Bezeichnung „argentophil" gebraucht werden möge, als Kurve „A" auf; — und zeichnet man andererseits eine Kurve der Zugänglichkeit „Z", welche anzeigt, wie leicht das Bekeimungs- oder Entwicklungssilber zutreten kann, so wird man bei einer Uebereinanderlegung von A und Z finden, daß oft sehr komplizierte Verhältnisse entstehen können.

(Eigentlich müßten ja diese Kurven nicht allein für WS und R angefertigt werden, sondern noch für jedes einzelne Element in diesen. Aber die Betrachtung der gröberen Verhältnisse genügt hier zunächst, und außerdem zeigen sich durch das oben beschriebene Uebergreifen der Wirkungen oft auffallend große Züge in der Kurve Z.)

Beim Kleinhirn geht z. B. die Kurve A für WS sehr hoch, Kurve Z sehr tief. Dagegen steigt letztere für R, während Kurve A etwa die halbe Höhe erreicht. Läßt man auf einen Schnitt das Bekeimungssilber einwirken, so kann nach kurzer Zeit R stärker bekeimt sein

als WS. Bei längerer Bekeimung rückt aber WS nach und allmählich wird es so silberreich, daß die Verheißungen der Kurve A erfüllt sind. — Es rückt also hiermit noch ein anderer wichtiger Faktor in die Berechnungen ein: die Zeit.

Bei kürzeren Behandlungen können sich die durch Kurve Z dargestellten Verhältnisse stark bemerkbar machen, bei längerer nicht mehr.

Man könnte nun daran denken, überall da, wo nicht anomale Verteilungen des Silbers erwünscht sind, lange Behandlungen anzuwenden. Aber leider ist dies nicht immer möglich. Besonders die Entwicklungszeit ist durch die Zersetzlichkeit des Entwicklers begrenzt. Und wenn man deshalb zu der für andere Zwecke ganz guten Aushilfe greifen wollte, die Entwicklung zu unterbrechen und dann mit einer frischen Lösung nochmals zu beginnen, so würde sich dies deshalb als ungeeignet erweisen, weil ja der zweite Entwickler seinen Diffusionsweg ganz von neuem beginnen müßte. Sein Werk wäre in dieser Beziehung keine eigentliche Fortsetzung von dem des ersten Entwicklers.

Die lange Behandlung ist auch dann nicht anzuraten, wenn die Objekte überkeimen könnten; d. h. wenn die Aufnahme von so viel Silberkeimen, wie es ihrer Argentophilie entsprechen würde, zu viel für den Histologen sein würde, der ja meist nicht die Argentophilie sondern bestimmte Strukturen kennen lernen will.

All das trägt natürlich dazu bei, daß der Eindruck erweckt wird, Material und Verfahren seien „launenhaft". — Das Verstehen einiger der Gründe der Launenhaftigkeit läßt es weiter verständlich erscheinen, weshalb nicht „ein" Rezept, in dem auch alle Zeitangaben enthalten sind, gegeben werden kann. Man muß immer je nach dem Material und je nach dem, was der Histologe studieren will, Mittel und Zeiten etwas modifizieren. — Bei Schnitten ist aber solches leichter möglich als bei Blöcken.

Zu einer Verminderung der Schwierigkeiten würde es natürlich beitragen, wenn es gelänge, den Hauptstörenfried zu beseitigen. Wenn man die Kurve Z nivellieren könnte. Tatsächlich ist dies durch Wegschaffung der Diffusionshindernisse teilweise möglich. Durch Lösen oder Permeabelmachen der Lipoide mit einem Alkoholvorbad. Aber von diesem Mittel sei schon gleich hier bemerkt, daß es auch die Kurve A nicht unverändert läßt. Denn ein Teil der argentophilen Substanzen kann gelöst oder durch erleichterte Oxydaton weggeschafft werden.

* * *

In Erwartung einer anderen Antwort tut der Histologe die lautgleiche Frage wie der Chemiker: Was färbt sich.

Leider kann die Antwort nicht beschränkt werden auf die Nennung jener Elemente, deren Darstellung man meistens von dem Verfahren R. Cajal's und M. Bielschowsky's ersehnt: diejenigen Fibrillen, denen man die Fortleitung der nervösen Vorgänge zuschreibt. Zwar bekeimen und versilbern sich diese hauptsächlich. Aber daneben tun dies bei der Schnittbehandlung ebenso wie bei der Verarbeitung ganzer Stücke mehr oder weniger auch noch andere Elemente.

So die verschiedenen Nervenzellarten. Hatte sich das Silber darin, wie es häufig der Fall ist, im Gegensatz zu den Fibrillen nicht in schwarzer Form abgelagert, sondern in einer transparenten kolloiden roten Form, so wird diese Zugabe trotz des Wunsches nach möglichster Spezifität meistens nicht unerwünscht sein. Direkt anzustreben ist diese Zellfärbung durch Silber jedoch nicht. Denn die Ausbildung etwaiger endozellulärer Fibrillen wird dadurch immer etwas gestört. Außerdem lassen sich die Zellen immer nachträglich noch (d. h. nach vollkommener Fertigstellung der Silberbilder) mit Methylenblau oder Toluidinblau usw. darstellen. Es läßt sich letzteres besonders gut an Material zeigen, das zuerst mit Alkohol vorbehandelt oder in Zelloidin eingebettet worden war und bei welchem nach nicht allzulanger Entwicklung die zelligen Elemente meist vollkommen unversilbert blieben.

Viel unerwünschter sind natürlich gewöhnlich die Zugaben der Gliaelemente, von Bindegewebe und Blutgefäßen. Aber noch schlimmer ist das, was zuweilen geschieht: daß große Teile sich diffus färben. Dann zieht sich oft ein ziemlich gleichförmiges dunkles Braun z. B. durch die Rinde eines Kleinhirns. Oft sind darin alle Elemente eintönig und ununterscheidbar. Oft stehen aber auch die Purkinjezellen und ihre Dendriten hell darin, so daß das Bild ein Negativ von dem ist, welches man gewöhnlich erhält.

Welches sind die Ursachen solcher Unterschiede? Sind sie in dem zu färbenden Material, sind sie in der Vorbehandlung oder in der Versilberungsmethode begründet?

Eine eindeutige Antwort wäre falsch. Denn jedes ist möglich. Jedoch wird man immer gut tun, die Ursachen zuerst einmal in der Behandlung, dann erst im Material zu suchen.

So wollte sich einmal bei einem formolgehärteten Kleinhirnstück trotz mancherlei Aenderungen in der Versilberung nicht die Diffusfärbung der Rinde vermeiden lassen. Als aber dann das scheinbar ganz ungeeignete Material vor der Bekeimung noch einer kurzen

Vorbehandlung mit Alkohol unterworfen wurde, färbten sich die Fibrillen allein. — Leider kann der Alkohol nicht allgemein zur isolierten Fibrillendarstellung empfohlen werden. Er hat hier den Charakter eines zweischneidigen Schwertes: Er nimmt leicht zu viel weg.

Liest man andererseits die Zeilen von F. Nissl in der Enzyklopädie (II, S. 265) über die Launenhaftigkeit seiner Färbung mit basischen Farbstoffen, über Diffusfärbung, Inversion usw., so ist man verleitet, die Schuld nicht in der Behandlung, sondern im Material zu suchen. Und auch bei Betrachtung von Material, welches nach der Cajal'schen Methode im Block versibert wurde, und bei dem trotz scheinbar genau gleicher Behandlung eine Stelle ausgezeichnet, die benachbarte diffus gefärbt ist. Wenn hier an einer Stelle plumpe Silberniederschläge liegen, während andere davon rein sind, dann wird man trotz aller Vorsicht zu der bequemen Ansicht verführt, das Material selbst in einem Stück sei verschieden und es sei deshalb nichts daran zu ändern. Versilbert man aber gleiches Material im Schnitt, so fallen die Schmutzstellen weg, die Rindenpartie des Schnitts hat als Ganzes Diffusfärbung oder nicht, so daß also doch unbeherrschte Behandlungsverschiedenheiten bei vorigem die Ursache sein mußten.

Aber es soll mit diesen Warnungen nicht bestritten werden, daß auch viel vom Material abhängt. Unterschiede in letzterem sind jedenfalls die Ursache, daß sich bei der Schnittmethode von einem Gehirn trotz vielfach modifizierter Behandlung immer gute Resultate erzielen lassen, während ein anderes Gehirn dabei versagt und erst bei komplizierterer Behandlung etwas annähernd Brauchbares hergibt.

Auch diese im Material liegenden Ursachen lassen sich chemisch deuten:

In einem idealen Cajal-Präparat war das Argentophile (d. h. hier die Silberkeime schaffenden Substanzen) beschränkt auf die Neurofibrillen. Die Entwicklung müßte dann natürlich so sein, daß sie nicht etwa solche Effekte erzeugte, die man in der Photographie als dichroitische Schleier bezeichnet; d. h. Silberablagerungen an Stellen, wo keine Keime vorhanden gewesen waren.

Bei den nichtidealen Präparaten hat man meist mit einem Zuviel an Färbung zu tun. Der Uebersichtlichkeit wegen sollen zunächst die Möglichkeiten außeracht gelassen werden, daß sich jenseits der Fibrillen noch ganz andere argentophile Substanzen befanden oder daß solche durch Bindung von Formol dort bei der Härtung entstanden. — Das Argentophile kann aus den Fibrillen in die Umgebung gelangt sein.

In den Ganglienzellen kommt das Reduzierende höchstwahrscheinlich normalerweise immer vor, aber diese verlieren es leichter als die Fibrillen. Von den Gliazellen wird schon lange angenommen (vgl. A. Alzheimer), daß sie besonders unter pathologischen Verhältnissen Bestandteile der Ganglienzellen in sich aufnehmen. Hier kann eine der Möglichkeiten gesucht werden, weshalb sie sich zuweilen mitfärben. Aber neben solcher Gliazytose findet sicher noch eine andere Art der Fortführung von Bestandteilen der Ganglienzellen statt: durch Diffusion. Diese gelösten Massen brauchen die Gliaelemente nicht vollständig zu passieren. Vom reduzierend wirkenden Anteil dieses Diffusionsstromes wird man wohl annehmen können, daß er unter normalen Verhältnissen durch oxydierende Bestandteile der Umgebung in bezug auf das Reduktionsvermögen inaktiviert werde. Aber unter pathologischen Verhältnissen, beim Absterben, durch postmortale Vorgänge mag diese Reaktion mehr oder weniger ausfallen und dann muß sich die durchtränkte Gegend als silberkeimbildend erweisen. Dies wäre dann einer der Gründe für die diffuse Versilberung des Präparats, das nicht durch einen Färbefehler, sondern durch Histochemisches bedingt wäre.

Manche Möglichkeiten, deren Aufzählung aber hier unterbleiben soll, könnten zu Aehnlichem führen. Obgleich dadurch „schlechte" Färbungen entstehen, müßten diese doch für den Biologen wertvoll sein. Allerdings haben die Histologen heute noch nicht einen Schritt getan wie die Mineralogen, indem diese durch den Hinweis der Wiener Schule ihren Blick auch auf das Nichtkristallinische richteten. Aber es wird wahrscheinlich nicht lange mehr für die Histologie typisch bleiben, daß sich die Enzyklopädie in einer Zusammenstellung der Abbauprodukte des Zentralnervensystems auf das beschränkt, was in Tröpfchen- oder Körnchenform vorhanden war oder was durch Fixations- und Färbemittel in solchen mikroskopisch greifbaren Zustand gebracht wurde.

Das mußte auch deshalb hier gesagt werden, weil bei der Beantwortung der Frage, was sich färbe, ein Moment eingeführt wurde, mit dem die Biologen noch zu wenig operieren: die Zu- und Ableitung von Stoffen durch Diffusion. Zwar hat man durch Chr. E. Overton's Theorie schon ihre außerordentliche Bedeutung erkannt, aber vorläufig doch nur für das allerletzte oder allererste Stück des Weges: für die Zellhülle. Es ist höchst wahrscheinlich, daß sich auch jenseits derselben das Material nicht allein auf den bekannten offenen Bahnen oder auf den geheimen, von P. Schiefferdecker geahnten mini-

malen Spalten, die durch Entquellung und Quellung des Milieus sich öffnen und schließen mögen, fortbewegt. Was löslich ist, benützt zu seiner Fortbewegung auch feste Bahnen. Deshalb war es z. B. eigentlich gar nicht nötig, daß E. Holmgren sein Trophospongium als innen hohl annahm, wenn er seine ältere Theorie beibehalten wollte, daß es für die Nahrungszufuhr von Bedeutung sei. Diese und auch die von Erhard neuerdings angenommene sekretorische Funktion wäre auch dann möglich, wenn die Fasern solid wären. Die Frage, ob die angenommene Lipoidhülle der Zelle von einem Kanal oder von einem nichtlipoiden Strang durchzogen sei, ist von geringerer prinzipieller Bedeutung als die Frage, ob sie überhaupt allseitig durch Lipoide geschlossen sei oder nicht. (In der Nathansohnschen Vorstellung von der Mosaik-Membran war dies in gewissem Sinn schon angedeutet.) Auch Glia- und Bindegewebefasern können neben ihrer hauptsächlichen Eigenschaft als Stützorgane diejenige von Diffusionsstraßen haben und dadurch eventuell einmal argentophil werden, wenn sie es nicht schon waren. Daß sich in den Achsenzylindern auf dem Diffusionswege etwas fortbewegen könne, haben H. Meyer und F. Ransom in ihren Untersuchungen über die Toxine des Tetanus und der Diphtherie bewiesen. Bei der, allerdings von mehreren noch angezweifelten Angabe von L. Lichtwitz, daß das Adrenalin (auch) in den festen Bahnen der sympathischen Nerven wandere, handelt es sich direkt um einen Körper, der mit einem starken Reduktionsmittel für Silbernitrat: dem Brenzkatechin, nahe verwandt ist. (Ein Teil des Argentophilen im Zentralnervensystem könnte also vielleicht aus der Nebenniere stammen.)

Aber eigentlich brauchten ja all die indirekten Stützen für jene Vermutung hier nicht angeführt zu werden. Es könnte schon ein Hinweis auf die alltägliche Arbeit des Färbers genügen. Er läßt ja das argentophilmachende Formol in sein Gehirnstück auf dem reinen Diffusionsweg eindringen und ebenso das silberfällende Hydrochinon. Und daß es auch feste Diffusionsstraßen gibt, die von Undurchdringlichem umgeben sind, sieht er an der Wanderung des Silbers bei der Golgifärbung eines peripheren markhaltigen Nerven.

* * *

Die Entwicklung.

Die Besprechung der Entwicklung beginne mit dem abermaligen Hinweis: Die Hauptsache liegt in der Bekeimung.

Denn im wesentlichen bedeutet die Entwicklung nur eine Verstärkung dessen, was sich vorher schwach versilbert hatte. Es kommt zwar auch vor, daß sich an solchen Stellen des Gewebes etwas Silber bei der Entwicklung ablagert, wo vorher keine Silberkeime waren. Aber dieses Phänomen, welches besonders dann eintritt, wenn man durch eine zu lange Entwicklung die Mängel einer allzukurzen Bekeimung auszugleichen sucht, ist ebenso sehr als Behandlungsfehler zu bezeichnen, wie die aus gleichem Grunde auftretenden Scheier einer photographischen Platte. Es ist deshalb jedenfalls das Erstrebenswerte, nur ein latentes Bild sichtbar zu machen.

Aber was ist das Charakteristische einer guten Bekeimung? Die vielen Worte des vorigen Kapitels haben das nicht aufgeklärt. Zahlenmäßig läßt sich das aber auch ebensowenig sagen, wie man vorschreiben kann, daß eine photographische Platte einen bestimmten Bruchteil einer Sekunde belichtet werden müsse. Denn noch viel wechselnder in bezug auf Keimbildungsvermögen als die verschiedenen Trockenplatten ist das Material, welches der Histologe versilbern will.

Eine wesentlich zu schwache Bekeimung ist ja allerdings leicht erkenntlich: Die Schnitte sind dann unverändert weiß, nicht gelb oder bräunlich, wie sie sein sollten. Es kann vorkommen, daß Gefrierschnitte, welche bei Zimmertemperatur eine Woche in einer 0,75 prozentigen Silbernitratlösung gelegen haben, noch weiß sind. Dann sollte man eine stärkere Silberlösung oder Brutofentemperatur nachwirken lassen, falls man nicht diese Mittel bei einer neuen Schnittfolge anwenden kann. — Eine Ueberbekeimung gibt es eigentlich in chemischer Beziehung nicht in dem Sinn, wie es in der Photographie eine Ueberbelichtung gibt; denn das argentophile Material kann ja nur bis zu einer bestimmten Sättigungsgrenze Silberkeime schaffen. Der technische Wert solcher chemischen Grenzen zeigte sich wiederholt bei den Studien über die Bekeimungszeiten: Wenn Gehirnteile nach einer Bekeimung von zwei Stunden ausgezeichnete Fibrillenbilder gaben und diese nach einer Bekeimung von zwei Tagen, zwei Wochen, selbst zwei Monaten noch gleich gut waren. (Etwas, was dem Nebenlicht in der Photographie entsprechen würde, ist allerdings möglich: Wenn sich z. B. im Schnitt irgendwo Chlorsilber oder phosphorsaures Silber gebildet haben sollte und daraus durch Lichtwirkung an falschen Stellen Silberkeime entständen.

Durch Arbeiten im Dunkeln läßt sich diese nicht allzugroße Gefahr aber vermeiden.) Im histologischen Sinn ist dagegen eine Ueberbekeimung wohl möglich: Wenn bei einer Sättigung von allem Argentophilen das Gefärbte für die betr. Schnittdicke zu dicht würde. Ob ein im Silbervorbad gebräunter Schnitt wirklich richtig bekeimt ist, d. h. ob dem Anfänger der Zufall günstig war oder nicht, das läßt sich erst bei einer Probeentwicklung entscheiden.

Dazu gibt man einige ccm der Bekeimungssilberlösung, in welcher eine Anzahl Schnitte schwimmen, in eine kleine, gut gereinigte Petrischale, setzt etwa die Hälfte oder gleich viel von einer Auflösung von 100 g Gummiarabikum in 200 ccm dest. Wasser hinzu, führt mit einem gebogenen Glasstab eine gute Mischung der Lösungen herbei und fügt dann einige ccm einer Auflösung von etwa 5 g Hydrochinon in 100 ccm dest. Wasser hinzu. Auch jetzt ist durch vorsichtiges Umrühren eine gute Mischung der Flüssigkeiten herbeizuführen. Vorher hat man in einer anderen Schale etwas 10proz. Fixiernatronlösung bereit gestellt. In diese überträgt man jetzt, sobald die Schnitte anfangen dunkler zu werden, einige derselben aus der Entwicklerlösung. Oft ist schon nach 1/2 Minute allerlei Wertvolles sichtbar geworden und nach zwei Minuten die Entwicklung zu Ende geführt. Aus dem Fixiernatron werden die Schnitte nach kurzer Zeit in eine große Schale mit Leitungswasser übertragen, um sie von diesem Salz zu befreien. Die verschiedenen Entwicklungsstadien werden dann in feuchtem Zustand auf einem Deckglas vorläufig mikroskopisch untersucht und dann ev. die Entwicklung der Hauptpartien nach diesen Befunden eingerichtet. War keine der Proben zufriedenstellend, so empfiehlt es sich, das gleichbekeimte Material nochmals mit einem etwas abgeänderten Entwickler zu behandeln. Hat man andererseits etwas Sicherheit oder will man aus einem besonderen Grund alle Schnitte gleich stark entwickeln, so kann man die Uebertragung aus dem einen Bad in das andere dadurch vereinfachen, daß man zur Zeit der Entwicklungsbeendigung (nicht zu wenig) Fixiernatronlösung in den Entwickler gießt.

Der auf die Bekeimung oder Entwicklung angewendete Ausdruck „richtig“ bedeutet natürlich etwas durchaus Relatives. Es kommt ganz darauf an, was man in dem betreffenden Fall sehen will. Jene schönen Unterschiede in der Färbung von Plasma, Kern (dunkler aber auch heller) und Kernkörperchen, wie man sie bei schwach entwickelten Purkinjezellen oft findet, verschwinden natürlich, wenn man z. B. im Interesse der feinsten Dendriten so lange entwickelt, daß der Zelleib nur golgiartig inkrustriert ist. (Damit soll allerdings

nicht gesagt sein, daß in allen Fällen der letztere schon vor den Dendriten versilbert sei. Oft ist es auch umgekehrt.) Oft wird der Effekt der etwas zu kurzen Bekeimung gerade erwünscht sein, weil das etwas harte Bild die Verhältnisse mehr in großen Zügen, ohne viele Details zeigt. Die wenigen Fibrillen, welche sich dann versilbert haben, sind infolge einer längeren Entwicklung etwas dicker. (Ebenfalls eine Art Inkrustierung.) Von einem „richtigen" Bild dürfte man natürlich hier eigentlich garnicht sprechen; eher von einem praktischen. Aber diese Bemerkung hat ja fast für jede Färbemethode Gültigkeit. Man muß sich oft beschränken. Denn eine Darstellung aller Fibrillen gibt zuweilen ein solches Gewirr, daß der Histologe garnicht durchkommt. Und man darf sich beschränken, wenn man weiß, daß man nicht alle Elemente sieht. Auch die mechanischen Färbungshemmnisse, welche in der Z-Kurve dargestellt worden waren, lenken das Bild immer mehr oder weniger von dem richtigen ab. Man wird deshalb oft genug einen Schnitt nur lokal für gut befinden: entweder nur die Rinde oder nur die Markpartie. Gerade ein Versuch, diese Hemmnisse wegzuschaffen, z. B. durch Verarbeitung von Material, welches mit Alkohol vorbehandelt oder welches in Zelloidin eingebettet worden war, kann wieder umgekehrt dazu führen, daß von den Elementen der Rinde noch gar nichts entwickelt ist, während die nun freiliegenden Stränge in der weißen Substanz schon zu schwarz geworden sind. Was kann über diese Bedrängnisse hinweghelfen? Ein sehr einfaches Mittel: Daß man sich die Vorteile zunutze macht, welche die Behandlung von Schnitten vor derjenigen ganzer Blöcke hat: Daß man nicht in einem Schnitt alles sucht, sondern in einem dies, im andern jenes: Daß man die eine Partie der Schnitte kürzer, die andere länger bekeimt, einzelne kurz, andere lang entwickelt.

Einmal sollte jedenfalls eine solche Serie, die ja in einer einzigen Bekeimungs- und in einer einzigen Entwicklerlösung hergestellt werden kann, durchgeführt werden. Denn die allmähliche Zunahme der Anzahl und der Dicke der Fibrillen usw. orientiert sehr gut darüber, wie abhängig der Charakter des Bildes von den Behandlungszeiten ist.

Genaue Zahlen brauchen für die Zusammensetzung des Entwicklers nicht angegeben zu werden. Es kommt ebensowenig wie bei der Behandlung der photographischen Platte auf ein genaues Abwägen an. Ein wenig ist zu achten auf die Stärke der Silbernitratlösung. War sie zur Bekeimung in höherer Kozentration verwendet worden, so nimmt man weniger davon oder verdünnt vorher etwas mit dest. Wasser. Jedenfalls sollte man das Bekeimungssilber, wenn es aus

dem Brutofen kommt, zuerst abkühlen lassen, da Wärme die Entwicklung und das Verderben des Entwicklers unnötig beschleunigt.

Die mit dest. Wasser bereitete zwei- bis fünfprozentige Hydrochinonlösung kann eine Woche in Vorrat gehalten werden. Sie vergilbt nur etwas beim Stehen. Aber dies ist (natürlich bis zu einer gewissen Grenze) eher günstig als schädlich. Seine Energie wird dadurch etwas abgeschwächt. Wie wertvoll dies sein kann, zeigte eine Erscheinung, die einmal durch allzu chemische Gedankengänge herbeigeführt worden war: Die Vergilbung beruht auf einer Oxydation des Hydrochinons durch den im Wasser gelösten Sauerstoff. Durch Abkochen des Wassers war der Sauerstoff herausgetrieben worden, damit sich das nach der Abkühlung darin gelöste Hydrochinon länger halte. Aber es entwickelte jetzt viel zu rapid und auch das rasche Verderben des silberhaltigen Gemisches führte zu Mißerfolgen.

(Hier liegt auch der Hauptgrund für die Beschränkung auf das Hydrochinon. Theoretisch könnten auch die anderen Entwicklungssubstanzen, wie Metol, Pyrogallol usw., verwendet werden. Aber sie reduzieren zu energisch. Ein Zusatz von Alkalien wäre absolut falsch. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul und mit Gallussäure können dagegen ebenfalls gute Resultate erzielt werden.)

Daß die Anwendung des dest. Wassers in den Bädern vor dem Fixieren kein Luxus sondern eine Notwendigkeit sei, merkt man, wenn man eine Hydrochinon-Silbernitrat-Mischung einmal mit Leitungswasser, das anderemal mit dest. Wasser verdünnt. Letztere zersetzt sich langsamer als die unverdünnte, erstere dagegen viel rascher, weil die Elektrolyten des Leitungswassers eine Ausflockung des naszierenden Silbers herbeiführen. Nach dem Fixieren ist aber Leitungswasser nicht schlechter als destilliertes.

So unvermeidbar Schmutz durch Silberniederschläge bei einer nicht modifizierten Anwendung der Cajal'schen Flüssigkeiten auf Schnitte ist, so sicher ist man andererseits davor (bei nicht allzulangen Entwicklungen), wenn man den vorgeschriebenen Zusatz von Gummiarabikum macht. Legt man überhaupt auf eine Dosierung desselben Wert, so ist nur darauf zu achten, daß bei länger dauernden Entwicklungen ein höherer Gehalt davon empfehlenswert ist. Die Funktion des Gummis als Schutzkolloid, d. h. die dadurch bedingte Verzögerung des Zusammentritts der feinsten Silberteilchen zu gröberen Komplexen, ist auch deshalb erwähnenswert, weil sie dem Färber ein analoges Verhalten einiger Gewebebestandteile illustriert. Denn ein guter Teil

des Nichtgefärbtwerdens ist auf eine derartige Hinderung der Silberfällung zurückzuführen.

Man könnte daran denken, auch bei der Behandlung von Blöcken derartige Schutzkolloide anzuwenden, um die störenden Niederschläge zu verhindern. So regte schon Da Fano den Zusatz von sehr geringen Mengen von Gelatine (1:1000) an. Und wirklich blieb auch eine mit Gummiarabikum, mit Gelatose oder mit Fischleim versetzte Hydrochinonlösung, in welche ein gesilberter Cajal-Block gebracht worden war, ohne Trübung. Das aus dem Block teilweise austretende Silber blieb so fein verteilt, daß es nur eine Portweinfärbung der umgebenden Flüssigkeit herbeiführte. Ueberraschenderweise war damit aber ein Freisein des Blockinnern von Niederschlägen durchaus nicht gewährleistet. Es erklärt sich dies dadurch, daß das Schutzkolloid nicht zu diffundieren vermag, also garnicht in den Block hineingerät und deshalb dort nicht schützend wirken kann.

Die Nachbehandlung mit einem Fixierbad ist nicht unbedingt erforderlich. Auch durch Uebertragung der Schnitte in eine Schale mit mindestens einem Liter Wasser läßt sich die Entwicklung hemmen. Die Anwendung eines Fixierbades ist aber bequemer. Die Entwicklung wird dadurch augenblicklich unterbrochen. Zweimaliges Uebertragen der fast augenblicklich fixierten Schnitte in eine größere Schale mit Leitungswasser genügt, um die schädlichen Nachwirkungen des Fixiernatrons unmöglich zu machen.

Bei allem was die Entwicklung angeht, ist Reinlichkeit wichtig. Silberspuren in den Glasschalen veranlassen stärkere Silberabscheidungen. Namentlich muß man sich auch hüten, mit dem Glasstab Fixiernatronspuren in den Entwickler zu übertragen.

* * *

Das Wesen der Entwicklung ist, wie gesagt, hier ein ganz anderes als bei der Trockenplatten-Entwicklung. Bei letzterer braucht und darf auch kein gelöstes Silbersalz vorhanden sein. Hier muß solches anwesend sein. Würde man zwischen Bekeimung und Entwicklung das Silbernitrat durch Waschen entfernen, wie es Rachmanow[1]) vorschlug, so würde eine physikalische Entwicklung unmöglich sein. Natürlich ist es im Prinzip gleichgültig, ob man das zur Bekeimung benutzte Silbernitrat weiter benützt oder ob man es im Entwickler durch anderes ersetzt. Es kann letzteres z. B. dann nötig werden,

[1]) Rachmanow, Neurol. Centr. **26**, 188 (1907).

wenn man zu einer besonders starken Bekeimung eine Mischung von Silbernitrat mit Ammoniak benutzt hatte. War kolloides Silber zur Bekeimung benutzt worden, so ist auf jeden Fall dem Entwickler Silbernitrat zuzumischen.

Das Gemisch von Silbernitrat und Hydrochinon gibt fein verteiltes metallisches Silber auch dann, wenn keine silberhaltigen Schnitte zugegen sind. Die eigentliche Reduktion hat also nicht das geringste mit letzteren zu tun. Es schlägt sich nur Silber, welches auch sonst enstanden wäre, auf den schon vorhandenen Keimen nieder.

Eigentlich ist die Frage, weshalb sich nicht alles versilbert, noch berechtigter wie die, weshalb sich nur bestimmte Teile versilbern. Die Eigenart der Silberkeime, naszierendes Silber an sich zu reißen, beantwortet beide Fragen: Sind Keime im Schnitt vorhanden, so befreien sie ihre Umgebung von Silber, sind keine vorhanden, so wirken die Keime, welche sich zuerst in der Flüssigkeit bilden, anziehend auf das Silber der Schnitte. Aber sobald sich bei einer stark verlängerten Entwicklung hierdurch auch Keime im Schnitt bilden, tritt das ein, was man anfangs befürchten konnte: Die allgemeine Versilberung. Diese hat dann garnichts mehr mit dem ursprünglichen Argentophilen zu tun; man kann wie in der Photographie von Schleier reden. Daß übrigens diese falsche Versilberung bei unbekeimten oder schlecht bekeimten Schnitten leichter auftritt als bei gut bekeimten, hängt erstens damit zusammen, daß man geneigt ist, erstere länger im Entwickler zu lassen, um überhaupt eine Färbung zu bekommen und weil andererseits die für ihre Umgebung entsilbernd wirkenden Keime fehlen. Daß die gute Färbung so in der Mitte zwischen zwei Fehlern steht: zwischen dem groben Niederschlag und dem diffusen Schleier, sieht man oft genug an Blöcken, die nach der normalen Methode von Cajal behandelt wurden: Da gibt es auch solche gleichmäßig gelbe oder braune Stellen, an welchen entweder Keime gefehlt oder nicht stark genug das umgebende Silber an sich gerissen hatten. Andere Teile zeigen grobe Niederschläge: Zufällige stärkere Keime, die alles Silber an sich rissen und nichts mehr für die natürlichen Keime übrig ließen. Zwischen diesen beiden liegen dann die guten Partien.

Hier wurde also eine andere Erklärung einer Diffusionsfärbung gegeben, die sich allein auf die aus der Photographie bekannte Möglickeit einer falschen Entwicklung stützt. Wann diese Erklärung zutrifft und wann die andere, die mit einer diffusen Argentophilie zusammenhängt (vergl. dazu auch Nissl's Inversion, Enzyklopädie II,

S. 265), das ist nicht so leicht zu bestimmen. Ein Beispiel aus der Photographie, das nebenbei dem Färber zur Warnung diene möge, kann diese Schwierigkeit der Bestimmung illustrieren: Platten verschleierten aus unbekanntem Grund. Vieles wies darauf hin, daß es sich um einen Entwicklungsfehler handle. Dann stellte sich aber heraus, daß falsche Keime daran schuld seien: In dem betreffenden Raum war Azetylen bereitet worden, dabei hatte sich Phosphorwasserstoff gebildet und letzterer hatte etwas Bromsilber der Schicht in das silberkeimartig wirkende Phosphorsilber verwandelt. — Dem Histologen wird es im allgemeinen nur darauf ankommen, daß eine solche Diffusfärbung überhaupt nicht vorkomme. Wünscht er aber in einem bestimmten Fall einmal eine Entscheidung bezüglich der zwei Beantwortungen, so kann er diese dadurch herbeiführen, daß er gleichzeitig mit den zu prüfenden Schnitten auch einige andere gleich lang entwickelt, deren gute Bekeimung ihm bekannt ist. Diffusfärbung bei dem einen, Schleierfreiheit bei dem andern Schnitt weisen dann — wenigstens mit annähernder Sicherheit — darauf hin, daß die Inversion physiologisch begründet sei.

Mit der Bemerkung über die Phosphorsilberkeime wurde schon angedeutet, daß es nicht unbedingt metallisches Silber sein müsse, was anziehend auf das naszierende Silber wirkt. Auch histochemisch könnte das Phosphorsilber ev. eine kleine Bedeutung haben, da mehrmals die Entstehung von Phosphorwasserstoff beim postmortalen Zerfall von nervösem Gewebe — allerdings nicht ohne Widerspruch — behauptet worden ist. Färberisch interessant ist die Tatsache, daß auch Keime von Gold, Osmium, Platin, naszierendes Silber an sich reißen. So kann also z. B. ein nach J. Apathy vorbehandeltes Gewebe mit einer Mischung von Silbernitrat, Gummiarabikum, Hydrochinon durch Silber verstärkt werden. (Wie übrigens auch umgekehrt eine Entwicklung von latenten Silberbildern mit einer Mischung von Chlorgold, Gummi, Hydrochinon gelingt.) Bis zu einer gewissen Grenze wirken auch größere Silberteilchen noch als Keime. Dadurch ist es möglich, Material nachträglich im Schnitt noch zu verbessern, das zuerst im Block gefärbt worden war. Auf diese Weise können dann solche Partien noch zur Sichtbarkeit gelangen, welche sich im Innersten des Schnitts befunden hatten und dort wohl bekeimt, aber nicht entwickelt worden waren.

Die Möglichkeit solcher latent gefärbter Partien in den nach Cajal behandelten Blöcken weist übrigens auf einen ganz wesentlichen Unterschied hin, der zwischen der Block- und der Schnitt-Entwickung



besteht. Bei letzterer umspült normalerweise immer genügend Silbernitrat alle Teile des Gewebes. Dagegen kann im Block leicht ein Mangel daran entstehen: Das gelöste Silber sucht sich immer gleichmäßig zu verteilen. Wird es durch Fällung irgendwo aus der Lösung entfernt, so zieht anderes aus der Umgebung zu den Fällungsstellen. Dadurch kommt bei der Entwicklung eines Blocks eine Diffusion des Silbernitrats dem Hydrochinon entgegen zustande: Seine Mitte wird frei von Silbernitratüberschuß. Das reduzierte Silber, also die Silberkeime, bleiben allerdings dort. Aber diese vermögen nicht entwickelnd zu wirken. Dadurch kommt der histologisch nicht begründete Unterschied in der Färbung der äußeren und inneren Partien eines Blocks zustande.

* * *

So seltsam es klingen mag: Selbst bei den dünnen Schnitten von 10 μ verhält sich die Oberfläche und die Tiefe dem Entwickler gegenüber zuweilen nicht ganz gleich. Obgleich diese Fälle Ausnahmen sind, ist ihre Darstellung nötig, da manche seltsame Phänomene sonst unerklärt blieben.

Zunächst wird man fragen, wie dies überhaupt möglich sein könne, da man doch Blöcke von 1 cm, die also 1000 mal so dick sind, bis auf einen kleinen Rest im Innersten durchentwickeln kann.

Daß auch bei den Schnitten die Entgegenwanderung des Silbernitrats von solcher Bedeutung sei, ist ganz ausgeschlossen. Es handelt sich vielmehr in der Hauptsache um eine Zeitfrage: Wenn man rapid entwickelt — und gerade dann zeigen sich die zu beschreibenden Erscheinungen — z. B. in einer Minute, so verwandte man nicht den 1000 ten Teil der Entwicklungszeit, die bei einem Block mindestens 24 Stunden beträgt.

Bei einigen schlecht behandelten Rückenmarkschnitten hatte sich zuerst derartiges vermuten lassen: Die Bindegewebstränge, welche sich von der Pia aus ins Innere erstrecken, waren in ihrem Verlauf an einzelnen Stellen tiefschwarz, an anderen transparent braunrot gefärbt. An ersteren stieß der Strang zufällig an eine der Oberflächen des Schnitts; ein kleines Stück seitwärts davon schien es etwas tiefer zu liegen, so daß das Silber sich dort nur in geringerem Maße abgelagert hatte.

Während hierbei immer noch andere Deutungen möglich gewesen wären, war das bei den folgenden Präparaten ausgeschlossen: Die im Schnitt von einem Pons etwas schräg absteigenden Fibrillen erwiesen

sich bei wechselnder Mikroskopeinstellung als oben und unten schwarz. Das mittlere Stück war rotbraun.

Bei einer etwas anderen Entwicklung des gleichen Präparates waren fast nur ganz kurze, schwach versilberte Fibrillen zu sehen. Die mittlere Partie hatte auch noch kein kolloides rotes Silber aufgenommen. Dort wo sie an eine Oberfläche stießen, waren sie durch eine größere Silberzufuhr etwas dicker; nach der Mitte zu wurden sie immer dünner. Diese bürstenartig geordneten Stifte, welche schräg nach unten oder oben stiegen, gaben dem Präparat etwas plastisches. Da sich diese Erscheinung auch an Schnitten hervorrufen ließ, die mit Alkohol vorbehandelt waren, konnte eine Hemmung des Vordringens durch die Lipoide hier keine solche große Rolle spielen. Andererseits zeigte auch das vollkommene Durchlaufen der Fibrillen bei länger entwickelten Schnitten, daß jener Effekt nur durch eine unvollkommene Diffusion bedingt sei und daß nicht etwa das Innerste silbernitratfrei geworden sei. (Dem Bericht über nachträgliche Korrekturen sei hier vorgegriffen: Eine abermalige Entwicklung wird schwerlich einen solchen Fehler verbessern. Jedenfalls wird er im ersten Stadium der Nachentwicklung noch verstärkt.)

Daß durch solche Effekte ev. ein Mißverhältnis in der Zahl der längs und quer laufenden Fibrillen entstehen kann, daß ferner auch hierdurch — besonders bei dicken Schnitten — die Fibrillenanzahl eine Zeit lang mit der Entwicklungsdauer ansteigt, sei hier nur nebenbei erwähnt.

Bei einem anderen Präparat waren die Fibrillen gewöhlich gut durchentwickelt. Bei ganz kurzer Einwirkung der starken Lösung eines Abschwächungsmittels verschwand ihr Silber nur an den beiden Oberflächen. Es entstand also ein Umgekehrtes wie bei den vorhergehenden Präparaten: Nur ihre Mittelstücke waren noch sichtbar.

Treten lokale Diffusionshemmungen noch hinzu, so werden die Effekte natürlich noch komplizierter.

Eine allgemeine Diffusionshemmung stärksten Grades zeigte sich bei dem folgenden Versuch: Bekeimte Gehirnschnitte waren mit Gelatinelösung auf Glas geklebt und auch mit Gelatinelösung bedeckt worden. Nach vollkommener Trocknung wurde die Gelatine, so weit es ging, mit warmen Wasser wieder weggelöst. Zwischen Schnitt und Glas blieb sie aber stehen. Der Gehirnschnitt hatte also kein Wasser durchgelassen; er war „verhornt". Das zeigte sich nun auch bei einem Entwicklungsversuch: Nur seine alleroberste Lage nahm

etwas Silber an. Diese Schwerdurchlässigkeit des ausgetrockneten Gehirnschnitts verhinderte auch die Differenzierung eines ebenso vorbehandelten Weigert'schen Markscheidepräparats. Ferner sind aus diesem Grunde die noch nicht entparaffinierten aus einem Paraffinblock gefertigten Schnitte so unzugänglich.

Während dies meistens Entwicklungserscheinungen betraf, beginnt eine Bevorzugung der Oberfläche vor der Tiefe schon vorher, wenn man die Bekeimung mit einer kolloiden Silberlösung vornahm. Fast nur angeschnittene Zellen und einige Ausläufer derselben werden bekeimt. Die Versilberung eines Blocks mit Kollargol, wie sie A. Bethe[1]) vergeblich im Anschlusse an die Versuche von Regaud und Policard versuchte, wäre wegen mangelnden Diffusionsvermögens selbst dann unmöglich gewesen, wenn er die Blutgefäße damit injiziert hätte.

In der Regel werden solche Erscheinungen als fehlerhaft zu bezeichnen sein und man wird zu dem einfachen Mittel einer langsamen und längeren Entwicklung (weniger Silbernitrat und Hydrochinon) greifen, um sie zu vermeiden. Aber in besonderen Fällen können sie auch einmal ihre Vorteile haben. Es ist ja auf diese Weise möglich, aus einem 10 μ dicken Schnitt ein Präparat zu machen, das den Eindruck erweckt, als sei es nur 1 oder 2 μ dick. Für das Fibrillenstudium ist das meistens deshalb nicht so gut, weil man dann hauptsächlich nur ganz kurze Stümpfe sieht. Wichtiger kann dies für die Erforschung des Zellinnern sein:

Die Ganglienzellen im oben erwähnten Pons (Todesursache: Lungenembolie) hatten bei einer Toluidinblaufärbung regelmäßig eine starke, grüne Körnelung gezeigt. Ob es sich um Nissl-Schollen handelte, stand nicht sicher fest und es soll dies nicht erörtert werden, da es hier nicht von prinzipieller Bedeutung ist. Bei einem richtig durchversilberten Schnitt war hiervon keine Spur mehr zu sehen, da der Gehalt der Zellen an schwarzem Silber dann viel zu groß war. War dagegen nur die Oberfläche entwickelt, so zeigte das Silber sehr scharf die gleiche Körnelung. Sonst war nichts von diesen Zellen gefärbt. Durch Nachbehandlung mit polychromem Methylenblau konnte aber die Orientierung sehr erleichtert werden. Es könnte scheinen, als sei es nur eine Marotte, daß das hier mit Silber dargestellt werden sollte, was ebenso leicht oder leichter mit organischen Farbstoffen erreicht werden kann. Von einem gewissen histochemischen Standpunkte aus ist es das aber durchaus nicht. Es ergibt sich nämlich

[1]) A. Bethe, Enzykl. d. mikr. Technik (2. Aufl.), II, 501.



daraus, daß dieser Bestandteil stärker argentophil sein könne als die dazwischen liegenden endozellulären Fibrillen. Letztere konnten sich deshalb in dem betreffenden Falle nicht versilbern

Rechnet man ferner auf die Möglichkeit, daß dieser Körper auch in gelöster Form vorkommen könne, so würde das jene Fälle von Diffusfärbung der Ganglienzellen erklären können, die nicht nur durch einen Entwicklungsfehler bedingt sind.

* * *

Das metallische Silber tritt in den entwickelten Bildern in mehreren Formen auf: In gelben, roten, verschiedenen braunen Tönen, deren Transparenz in dieser Reihenfolge immer mehr abnimmt und in einem vollkommen lichtundurchlässigen Schwarz.

Diese Farben, welche schon das Interesse Cajal's erregten, sind nach den an photographischen Objekten gemachten Untersuchungen von Lüppo-Cramer[1]) bedingt durch die verschiedene Größe der Silberteilchen: Das gelbe ist am feinsten verteilt; die Molekülkomplexe des schwarzen sind am größten.

Die Bekeimung führt nicht viel weiter als bis zur gelben Form. Bei der Entwicklung lagern sich immer mehr Moleküle daran und so entstehen die anderen Farben.

Ein Streit darüber, ob man die Versilberung als eine Tinktion oder eine Imprägnation bezeichnen darf, sollte eigentlich nicht sein. Denn beides ist vorhanden. Und schließlich auch eine Inkrustation: Dann, wenn die urprüngliche Tinktion durch eine allmählige immer größere Silberansammlung stärker geworden ist, als es dem histologischen Objektteil entspricht.

Meist kommen im gleichen Objekt verschiedene Formen vor; z. B. Schwarz in den Fibrillen, Rot in den Zelleibern. Eine solche Polychromie kann wertvoll sein. Man wird in solchen Fällen keine nachträgliche Vergoldung der Präparate vornehmen, da das Gold bei dieser Anwendungsart schließlich alles gleichfarbig macht. (Bei einer anderen Methode kann allerdings das metallische Gold selbst auch in zwei farbig durchaus verschiedenen Formen auftreten: Wenn Gehirnschnitte in einer schwachen Chlorgoldlösung bekeimt und dann mit einer Mischung von Chlorgold, Gummiarabikum und Hydrochinon entwickelt worden waren. Die stark bekeimt gewesene weiße Substanz

[1]) Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910).

z. B. eines Kleinhirns wär dann leuchtend rot, die schwächer bekeimte Rinde dagegen rein blau. Man vermutet bei dieser Farbenpracht zuerst kaum, daß es sich nicht um organische Pigmente handelt.)

Gewöhnlich werden die Farbenunterschiede des Silbers, welche man bei der vorläufigen Betrachtung der feuchten Schnitte gesehen hatte, viel geringere, wenn man sie zur Einbettung in Kanadabalsam entwässert hatte oder wenn sie in einer Gelatineschicht ganz trocken geworden waren. Dieses Dunklerwerden des Silbers ist eine auch bei photographischen Papieren häufig beobachtete Erscheinung. Will man verhüten, daß so die Zelleiber zu undurchsichtig werden, so muß man etwas weniger tief entwickeln, wie man die Bilder zum Schluß haben will.

In der gelben, beim Trocknen dunkler gewordenen Form lagert sich auch jenes Silber ab, welches dem dichroitischen Schleier der photographischen Platten analog ist und wie dieser möglichst zu vermeiden ist, weil seine Gegenwart keinem vorherigen Bekeimtsein entspricht. Eine solche Polychromie hat natürlich garnichts gutes. Hier kann dann zuweilen eine nachträgliche Vergoldung ausgezeichnete Dienste leisten. Wie es von der Tonung der auskopierten photographischen Papiere bekannt ist, wird diese nicht allein zur Erzielung einer angenehmen Färbung angewandt, sondern auch deshalb, weil dadurch die dunklen Stellen noch dunkler, die Halbtöne aber heller werden. Das Chlorgold wirkt also bei nicht zu langer Dauer auf Stellen mit hohem und solche mit geringem Silbergehalt antagonistisch. Ein nicht zu starker dichroitischer Schleier kann dadurch für das Auge beseitigt werden. Allerdings geht diese Möglichkeit der Korrektur nicht so weit, daß sie in jenen Fällen Wert hätte, die man in der Photographie als Pseudosolarisation bezeichnet hat: Wenn die diffuse braune Färbung, die bei Gehirnschnitten allerdings auch durch histochemische Verhältnisse prädisponiert sein könnte, viel dunkler wirkt als das schwache schwarze Silber. Jene zuweilen auftretenden negativen Bilder, in welchen z. B. die Purkinjezellen des Kleinhirns mit ihren Dendriten hell auf einer sonst ziemlich gleichmäßig braun gefärbten Rinde stehen, können also nicht durch eine Vergoldung in positive verwandelt werden.

Es wurde schon betont, daß die gelbe oder rote Silberform durchaus kein Charakteristikum einer trotz Keimfreiheit erfolgten, also falschen Entwicklung, zu sein brauche. Vielmehr kann ein Reichtum an solchen organischen Substanzen, welche als Schutzkolloide für das naszierende Silber wirken, auch bei reichlicher Keimgegenwart dazu führen. Und andererseits kann ein Fehlen derselben, besonders

bei Blöcken, in die auch das dem Entwickler zugetzte Schutzkolloid nicht hineingelangen kann, eine Beschleunigung in der Bildung der schwarzen Silberform herbeiführen. Es entsteht dann durch ein Wachsen von vielleicht auch zufälligen Keimen das, was man als Silberniederschläge zu bezeichnen pflegt. Wenn daher in einem nach Cajal behandelten Block oft Stellen mit solchen Niederschlägen abwechseln mit solchen von diffuser gelber Färbung, so kann man dies wenigstens zum Teil auf Rechnung eines Fehlens oder Ueberflusses von Schutzkolloiden stellen. An ersteren Stellen kann aus histochemischen Gründen, aber auch aus Folgen einer Vorbehandlung Schutzkolloid gefehlt haben oder inaktiviert worden sein; die gelben Stellen enthielten wahrscheinlich mehr und dort, wo die Färbung gut ist, war eine mittlere Menge vorhanden. Ein Unterschied zwischen Block und Schnitt kann in dieser Beziehung dadurch vorhanden sein, daß aus einem Schnitt, besonders bei ungenügender Fixierung, viel leichter Schutzkolloide austreten können. Aber dafür kommt andrerseits beim Schnitt der Zusatz des Schutzkolloids zum Entwickler zur Geltung, beim Block aber nicht. Diese Betrachtung kann schließlich auch die Frage anregen, ob an jenen Stellen, wo von Kaplan und Strähuber das Myeloaxostroma vermutet wird, durch ein Fehlen von Schutzkolloiden (Schrumpfungsspalten?) eine gröbere Versilberung der Achsenzylinder veranlaßt wird.

Auch die Lage der Teile im Schnitt kann noch einen wesentlichen Einfluß auf die Farbe des von ihnen aufgenommenen Silbers haben. Schon jene Fibrillen, welche sich in der Nähe der Schnittoberfläche schwarz, in der Tiefe aber rot gefärbt hatten, zeigten dies. Häufiger sieht man dies an den Körnern des Kleinhirns. Schwarze und rote finden sich oft auf demselben Präparat. Färbt man mit Methylenblau nach, so entdeckt man ev. auch noch solche, welche vom Silber noch garnicht sichtbar gefärbt worden waren. Eine verschieden tiefe Lage der Körner im Schnitt kann man besonders dann meistens als Ursache der Pylochromie erkennen, wenn man unter dem Mikroskop mit verschiedener Einstellung Schnitte untersucht, die noch feucht und daher etwas höher als getrocknete sind. Neben dem durch Argentophilie bedingten Keimgehalt und neben der Menge von Schutzkolloiden darf also die Lage nicht vergessen werden, wenn man aus der Färbung und der Menge des Silbers Schlüsse ziehen will.

Diese Körner und auch die Fibrillen illustrieren außerdem, wie Gelb, Rot, Braun Vorstufen zum Schwarz sind. Es kommt nur auf die Dauer der Entwicklung an. Geht die Entwicklung, z. B. an der

Oberfläche nach der Erreichung der schwarzen Form noch weiter, so tritt eine Inkrustation ein: Das Gefärbte wird etwas größer, als wie es seinem histologischen Bett entspricht.

Solche Ueberentwicklungen werden, wie dies schon bei verschiedenen Gelegenheiten betont wurde, besonders dadurch provoziert, daß man zu kurz bekeimt hatte. Man läßt dann den Entwickler länger wirken, um ein etwas kräftigeres Bild zu erhalten. Die Fibrillen können dadurch ein falsches Aussehen erhalten: Ihre Oberfläche kann körnig werden. Je energischer dabei der Entwickler ist, umso größer wird die Gefahr des Körnigwerdens, ähnlich wie bei galvanoplastischen Niederschlägen das Silber seine notwendige Geschlossenheit nicht erlangt, wenn man zu rasch elektrolysiert. Mit Rückschlüssen auf etwas Pathologisches muß man jedenfalls bei solchen Präparaten sehr vorsichtig sein.

Andererseits soll hiermit durchaus nicht gesagt sein, alle perlschnurartigen oder moniliformen Bildungen seien Kunstprodukte, wie dies Weil und Frank (1899) meinten. Denn unter pathologischen Verhältnissen ist solches sicher häufig im histologischen Präparat präformiert; allerdings weniger in dem sich hauptsächlich färbenden Achsenzylinder als in den ihn umhüllenden Markscheidesubstanzen In einer Anzahl von Fällen zeigte es sich aber, daß ein außerordentlich starker moniliformer Zustand allein durch die Vorbehandlung der Präparate hervorgerufen worden war. Es handelte sich um formolgehärtete Kleinhirnstücke, die langsam in Zelloidin eingebettet worden waren und die dann nach dem Schneiden zur Versilberung kamen. Neben der obigen Erklärung durch einen körnigen Silberniederschlag in und auf dem Achsenzylinder selbst könnte in diesen Fällen auch noch an die Möglichkeit gedacht werden, daß die Versilberung nur an jenen Stellen so stark erfolgt ist, wo das Myelin Lücken ließ. Daß sich die Markscheidesubstanzen selbst so stark gefärbt haben sollten, wie man dies beim ersten Anblick glaubt, ist nicht so wahrscheinlich; obgleich auch dessen Fähigkeit, sich zu versilbern, durch das Poröserwerden nach der Alkohol-Aether-Behandlung etwas erhöht ist. Die Deformationen durch letzteres, zusammen mit jener Kombination von Unterbekeimung und Ueberentwicklung geben natürlich besonders schlimme Artefakte.

* * *

Abschwächung und Verstärkung.

Auch beim Abschwächen und Verstärken der versilberten Präparate machen sich im starken Maß jene Momente bemerkbar, welche das Hineingelangen der Reagentien in den Schnitt erschweren. Und auch hier sind trotz der Dünnheit der Schnitte oft wesentliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen histologischen Elemente vorhanden, je nachdem sie an der Oberfläche oder in der Tiefe des Schnitts liegen. Hält man dies stets im Auge, so werden die Vorgänge bei den Nachbehandlungen, viel verständlicher werden.

* * *

Zum Abschwächen können im Prinzip alle jene Mittel angewendet werden, deren sich die Photographie bedient. Am sichersten ist es, wenn man sie auf die noch nicht getrockneten Schnitte anwendet. Ein etwas gründlicheres vorheriges Waschen ist meistens empfehlenswert, damit nicht Spuren von zurückgehaltenem Fixiernatron eine Schädigung des Bildes durch Schwefelsilberbildung herbeiführen.

Das erste korrekturbedürftige Objekt sei ein solches, welches infolge reichlicher Bekeimung und reichlicher Entwicklung, zum Teil wohl auch aus histologischen und histochemischen Gründen nur zu dicht, sonst aber gut ist. Es gibt solche, besonders wenn man mit etwas dicker geschnittenem Zelloidinmaterial zu tun hat, bei denen das Gewirr an schwarz gefärbten Fasern so groß ist, daß auch der Spezialforscher froh ist, wenn er einen solchen ganz neutralen Ausdruck anwenden darf und nicht gleich sagen muß, es seien Neurofibrillen oder auch Gliafasern.

Ein Teil dieser Fasern soll der Uebersichtlichkeit wegen entfernt werden. Vorsichtige könnten hier gleich den Einwand machen, daß dies eigentlich nicht erlaubt werden dürfe. Denn wenn der Histologe nicht wisse, daß sein Färber so vorgegangen ist, könne er zu Trugschlüssen kommen. Aber der Histologe muß eben damit rechnen, daß Reichtum und Armut an gewissen Elementen in seinen Präparaten ungeheuer stark abhängig sind von den färberischen Operationen, besonders auch von der Dauer ihrer Einwirkung. Würde er ohne dieses Wissen nur ein zufällig zu kurz bekeimtes oder entwickeltes Präparat studieren, so würde er ebenfalls zur Trugschlüssen kommen.

Aber jener Eingriff kann auch in Wirklichkeit etwas ganz Harmloseres sein, als er zuerst scheint. Läßt man nämlich einen nicht allzuverdünnten Abschwächer kurze Zeit wirken, so wird die Silberfärbung in der Hauptsache an den beiden Oberflächen entfernt. Im

Innern des Präparats bleibt die alte Färbung. Es ist dann also fast so, als habe man von vornherein einen sehr viel dünneren Schnitt verarbeitet.

Vollkommen ist es allerdings so nicht immer. Denn dann, wenn dickere und dünnere Silberfäden im Präparat nebeneinander lagen, können ev. Reste der ersteren sich an der Oberfläche noch erhalten haben, während die dünneren schon ganz verschwunden sind. Und außerdem kann das, was das Eindiffundieren der Chemikalien beeinflußt, das Bild noch modifizieren.

Was hier von der Fibrille gesagt wurde, gilt auch von den anderen Elementen. Am deutlichsten ist dies dort zu sehen, wo viele gleiche Teile neben- und übereinander liegen: An der Körnerschicht des Kleinhirns.

Das eigentliche Chemische spielt hierneben eine viel weniger wichtige Rolle.

Man kann die Silberfärbung entweder wegschaffen durch eine vollkommene Auflösung des Silbers oder durch eine Ueberführung desselben in einen ungefärbten Körper, z. B. in Chlorsilber. Zur Auflösung kann selbst Salpetersäure verwendet werden, die hier nicht jene schädliche aufweichende Wirkung auf das Bett hat wie bei photographischen Platten. Gerota hat hierzu Zyankalium angewandt, M. Bielschowsky Wasserstoffsuperoxyd. Das gleiche erreicht man auch mit dem Farmer'schen Abschwächer: Einer dünnen Fixiernatronlösung, der eine Kleinigkeit rotes Blutlaugensalz zugesetzt worden ist. Man wird, wenn genügendes Material vorhanden ist, einige Schnitte verschieden lang mit dieser Lösung, ev. auch mit solchen von verschiedener Konzentration behandeln, und dann durch Uebertragung der Schnitte in viel Wasser den Prozeß unterbrechen.

Vorsichtiger, besonders wenn der Vorrat an Schnitten nicht so reichlich ist, geht man aber vor, wenn man eine reversible Abschwächung vornimmt; d. h. eine solche, bei welcher das Silber nur gebleicht, nicht gelöst wird. Denn hiernach kann ein ev. durch die Abschwächung verdorbener Schnitt leicht wieder in den alten Zustand gebracht werden. Man braucht dann bloß eine Mischung von Hydrochinon und etwas Soda nachfolgen zu lassen und aus dem weißen Chlor- oder Bromsilber entsteht wieder schwarzes metallisches Silber. Die Polychromie des Silbers verliert sich hierbei allerdings meistens.

Daß man durch derartige Kombination von Bleichung und Wiederentwicklung bei Ausnutzung der verschiedenen Durchlässigkeit und

der verschiedenen Lage der Elemente im Schnitt fast unmöglich scheinende Differenzierungskunststücke fertig bringen kann, wurde schon früher (S. 12) angedeutet. Weniger extreme Veränderungen sind natürlich noch leichter zu erzielen.

Von Bleichmitteln kommt besonders eine ein- bis vierprozentige Eisenchloridlösung in Betracht. Das zurückbleibende Chlorsilber macht sich fast garnicht bemerkbar. Will man es fort haben, so kann man nach gründlicher Auswaschung des Eisenchlorids ein Fixierbad folgen lassen.

Daß ein stark entwickeltes und dann halb mit Eisenchlorid abgeschwächtes Präparat ganz anders aussehen kann wie ein nur halbentwickeltes, hängt auch damit zusammen, daß das zuerst entwickelte zuerst angegriffen wird und daß das in der Tiefe des Schnitts zuletzt entwickelte am längsten stehen bleibt. Durch Abschwächung mit Eisenchlorid ließen sich selbst noch solche Schnitte in ausgezeichnete Fibrillenpräparate verwandeln, welche durch eine lange Einwirkung von ammoniakalischer Silbernitratlösung vorher vollkommen homogen braun erschienen waren.

Eine Mischung von Kupfervitriol mit Chlornatrium oder Bromkalium kann auch zur Bleichung benützt werden, hat aber kaum einen Vorzug vor Eisenchlorid. Dieses Mittel sei nur warnend erwähnt, weil es in der Photographie zuweilen zur Erzielung ganz außerordentlicher Verstärkungen angewendet worden ist. Diese tritt dann ein, wenn man das Silberbild nach der Bleichung etwas abspülte und dann mit Silbernitrat übergießt. Für histologische Zwecke entstehen aber zu unscharfe Bilder. Die Ursache ist histochemisch nicht uninteressant: Durch das z. B. in den Fibrillen enthaltene metallische Silber entsteht Kupferchlorür. Dies ist etwas löslich und verbreitet sich deshalb durch Diffusion etwas seitwärts. Ueberall dort wo es ist, also nicht auf den Fibrillen allein, reduziert es nachher das Silbernitrat. Die Fibrillen sind also in einem ähnlichen Sinn Diffusionszentren von einem argentophilen Körper geworden, wie es früher einmal (S. 16) als möglich hingestellt wurde.

Eine Erleichterung in der Kontrollierung der Abschwächung ergibt sich, wenn man die versilberten Schnitte mit einer dünnen Gelatinelösung anf ein Objektglas klebt, dann das Eisenchlorid wirken läßt und nur von Zeit zu Zeit den Fortschritt verfolgt. War der Schnitt dabei auch oberflächlich mit etwas Gelatine bedeckt, so ist auch die Gefahr des Austrocknens erheblich verringert. Aber hierbei ist zu bedenken, daß das Bleichmittel nur von einer Fläche aus in

den Schnitt eindringt, d. h. nicht seine Mitte bleibt zum Schluß allein noch gefärbt, sondern dies ist die eine Oberfläche.

* * *

Der dichroitische Schleier, d. h. das gelbe oder braune, diffus verteilte Silber läßt sich zuweilen entfernen, ohne daß die anderen Partien allzusehr leiden. Besonders dann, wenn er erst zum Schluß der Entwicklung entstanden war, sind die Chancen für seine Entfernbarkeit größer, da er dann auf der Oberfläche liegt.

Eine kurze Behandlung mit einem der vorgenannten Abschwächer genügt dann meistens. Natürlich sollten in diesem Fall die Präparate nicht aufgeklebt sein.

Hier ist auch eine Behandlung mit einer dünnen Chlorgoldlösung angebracht. (Die einprozentige Vorratslösung mit der zwei- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt.) Zuerst wird auch das rote Silber dadurch etwas dunkler, dann wird es stark gebleicht. Die schwarzen Partien verlieren dagegen nicht an Kraft.

(Nur dann, wenn man eine stärkere Chlorgoldlösung sehr lang wirken läßt, können sich auch die nicht allzudichten schwarzen Silbermassen etwas aufhellen, indem nun an ihre Stelle metallisches Gold tritt. Zuweilen kann auch dies von Wert sein. Kommt es allerdings darauf an, außerordentlich dichte schwarze Silberniederschläge, wie solche z. B. bei der Cajal-Behandlung von unentkalkten Knochen erhalten wurden, transparent zu machen, so greift man besser zu einem anderen photographischen Blautonungsverfahren: Man läßt eine Mischung von Eisenchlorid, rotem Blutlaugensalz und etwas Zitronensäure einwirken. An den silberhaltigen Stellen bildet sich dann Berlinerblau.)

Nicht ohne Bedeutung dürfte es für einzelne Fälle sein, daß die durch Chlorgold herbeigeführte Abschwächung reversibel ist. Die ursprünglich silberhaltigen Stellen enthalten nämlich Chlorsilber. Dies kann nachträglich wieder entwickelt werden.

* * *

Zu kurz entwickelte Schnitte können durch eine Nachentwicklung verbessert werden: Zuerst muß sehr gründlich das Fixiernatron ausgewaschen werden, zum Schluß mit destilliertem Wasser. Dann kommt eine schwache Silbernitratlösung. Je länger man diese wirken läßt, desto mehr Chancen für eine Nachbekeimung sind vorhanden. Dann Zusatz von etwas Gummiarabikum und Hydrochinonlösung.

Will man eine zweite Bekeimung durchaus vermeiden, so kann man den Schnitt auch zuerst mit Hydrochinon, dann mit Silbernitrat tränken. (Diese Möglichkeit ist nicht ohne Interesse, wenn man demonstrieren will, daß wirklich nur das aus der Flüssigkeit naszierende Silber entwickelt.)

Die eigentlichen photographischen Verstärker, z. B. Bleichung in Sublimat, dann Waschen, dann Ammoniak, können natürlich auch angewandt werden. Sie sind jedoch nicht so ausgiebig.

* * *

Verbesserungsversuche an allzuharten Bildern, d. h. solchen, die infolge einer zu kurzen Bekeimung zu wenige Elemente zeigen und deren wirkliche versilberte Elemente zu stark inkrustiert oder moniliform sind, haben kaum Aussicht auf Erfolg. Man wird besser mit frischen Schnitten von neuem beginnen. Die Bekeimung muß dann jedenfalls mehr forziert werden, wie das erstemal.

Man wird immer wieder beobachten können, daß sich verschiedenes Material bei der Bekeimung nicht gleich verhält. Wenn allerdings aus einem Gemisch von gleichzeitig bekeimten Schnitten aus dem Großhirn, Kleinhirn und Rückenmark des gleichen Individuums die letzteren immer durch ihre besonders starke Bräunung auffallen, so ist dies wenigstens zum Teil durch den größeren Reichtum (auch an angeschnittenen) Achsenzylindern histologisch begründet. Diese Schnitte könnten also bei einer gemeinsamen Weiterbehandlung doch alle gleich gute Bilder liefern. Zum Teil liegen aber bei verschiedenen Schnitten aus denselben Individuen noch anders begründete Unterschiede in der Argentophilie vor. Solche sind auf anderem Wege durch die Untersuchungen von J. J. Buytendijk[1]) über die verschiedene Aufnahme von Sauerstoff durch die Teile des Nervensystems wahrscheinlich gemacht worden.

Man wird also eventuell stärkere Mittel anwenden müssen. Eine Erhöhung der Konzentration der Silbernitratlösung führt dazu. Cajal verwendet nur bis zu 6 Prozent. Eine Schädigung durch osmotische Wirkungen wurde nicht beobachtet. Was zuweilen so aussehen könnte, hat eigentlich immer vorher schon der Frost getan. Denn dieser bedeutet zwar nicht eine Entwässerung des ganzen Stücks, wohl aber eine solche der organischen Materie. Nur dann, wenn man vorher nicht gehärtet hatte, werden allerdings die Deformationen so sein, wie bei der neuen, sogenannten vitalen Fixation von H. Möllgaard[2]). Den höheren

---

1) Akad. van Westensch. (Amsterdam 1910), 577.

2) Anatom. Hefte Nr. 131 (1911).

Konzentrationen des Bekeimungssilbers steht also kein Bedenken entgegen. Man wird nur bei ihrer Anwendung gut tun, vor der Entwicklung eine Verdünnung vorzunehmen, damit diese nicht zu rapid verläuft.

Als zweites Mittel der Bekeimungsverstärkung hat man die Brutofenwärme zur Verfügung. M. Bielschowsky hat allerdings gegen deren Anwendung bei Blöcken den Einwand erhoben, daß dadurch eine Verfilzung der Fibrillen herbeigeführt werden könne. Bei nicht fixierten Blöcken mag diese Befürchtung ähnliche Berechtigung haben, wie bei der Anwendung des gerade entgegengetzten Mittels: des Möllgaard'schen Frostes. Aber nach einer guten Formolhärtung ist die Gefahr nicht mehr groß. Selbst eine über 60° erwärmte Silberlösung bedingte keinen Unterschied in dieser Beziehung.

Wenn übrigens ein Material schon vorher deformiert ist, hilft selbst die zarteste Nachbehandlung nichts mehr. Die Wirkungen einer sehr langsamen Zelloidineinbettung ließen sich an den aus einem solchen Block gefertigten Schnitten natürlich auch bei Behandlung mit einer kalten 0,075 prozentigen Silbernitratlösung (die übrigens hier noch genügend bekeimte) nicht verwischen.

Schließlich kann man bei sehr schlecht bekeimfähigen Schnitten, z. B. solchen, die von Material aus einer etwas sauren Formollösung stammen, noch eine Silbernitratlösung anwenden, der gerade so viel Ammoniak zugefügt ist. daß sich der zuerst enstandene Niederschlag wieder aufgelöst hat. Hier hat dann aber jene Operation zu erfolgen, welche besonders stark den prinzipiellen Unterschied zwischen Bekeimung und Entwicklung demonstriert: Man muß diese ammoniakalische Silberlösung sehr gründlich durch Waschen mit destilliertem Wasser entfernen und muß dann eine gewöhnliche Silbernitratlösung zur Entwicklung verwenden.

* * *

Zuweilen leidet das Material an dem Engegengesetzten: Daß es sich zu stark oder auch bei nicht zu langen Behandlungen diffus bekeimt.

Die Erfahrungen mit den in solchen Fällen versuchten sauren Bekeimungen waren bisher nicht derart, daß dieses Mittel empfohlen werden kann. Viel bessere Erfolge traten ein, wenn vor der Bekeimung eine teilweise Entfernung oder Inaktivierung des Argentophilen vorgenommen wurde. Es ist dies allerdings ein Verfahren, das von histochemischer Seite als nicht einwandfrei bezeichnet werden kann. Aber der Färber, der den Anforderungen der Histologen entsprechen will, muß ja vorläufig noch ein ziemlich weites Gewissen haben.

Diese gewünschte Bekeimungsverschlechterung gelingt durch eine Vorbehandlung der aus dem Formol kommenden Blöcke oder auch der Schnitte mit Alkohol. (Ehe man solche Blöcke auf das Gefriermikrotom bringt, muß man sie einige Stunden waschen, um den Alkohol wieder vollständig zu entfernen. Sie würden sonst bei den gewöhnlich angewandten Temperaturen nicht gefrieren.)

Dieses einfache Mittel, welches auch von Cajal zur Darstellung gewisser Strukturen in seinen Blöcken vorgeschrieben worden ist, kann nun aber außerodentlich komplizierte Wirkungen haben: Bei einer kurzen Einwirkung von 70prozentigem Alkohol auf Schnitte wird von dem organischen Zellmaterial, da sie doch Wasser schon passiert haben, nicht mehr viel extrahiert. Trotzdem kann die Weiterbehandlung sehr scharfe Fibrillen auf klarem Grund ergeben, während man vorher mit dichten diffusen Färbungen zu tun hatte. Nicht ausgeschlossen ist hierbei, daß ein Teil von zu viel gebundenem Formol durch den Alkohol verdrängt und daß so das Material tatsächlich weniger argentophil geworden ist. Aber die Lipoide, welche die Argentophilie des Eingeschlossenen zu einer latenten gemacht hatten, können jetzt für das Silbersalz durchlässiger geworden sein. (Es geht hier wie mit einer trockenen Gelatineschicht, die mit einer ganz trockenen Zelloidinschicht überzogen ist. Eine wässerige Methylenblaulösung kann beliebig lang darauf wirken, es färbt sich nichts. Bestreicht man aber vorher eine Stelle mit schwachem Alkohol, so nimmt sowohl das Zelloidin wie die darunter liegende Gelatine Methylenblau auf. Auch dann, wenn der Alkohol vorher durch Waschen mit Wasser vollkommen entfernt worden war. Dieser Alkohol hat nichts vom Zelloidin entfernt, er hat es aber etwas aufquellen lassen und als er selber entfernt wurde, setzte sich das Wasser in der Zelloidinhaut an seine Stelle und erhielt ihre Porösität.) Diese Durchlässigkeit der Hüllen läßt dann die Argentophilie der umhüllten Fibrillen zur Wirksamkeit gelangen.

Nun ist hier leider wieder nicht ein Erklärungsversuch, sondern zwei. Und nach dem ersten soll die Verbesserung dadurch erfolgen, daß die Argentophilie vermindert, nach dem andern dadurch, daß sie vermehrt wird. Eigentlich sollte man annehmen, das eine schließt das andere aus. Aber bei der Betrachtung aus der richtigen Perspektive verschwindet dieser Widerspruch vollständig. Denn es kommt ja hier nur auf ein Relatives an: Daß das Verhältnis der (aktiven) Argentophilie der Fibrillen gegenüber derjenigen der Umgebung zugunsten der ersteren verbessert werde. Ob dies durch Vermehrung

der ersteren oder durch Verminderung der letzteren geschehe, ist im Prinzip gleichgültig. Der Anlaß für die diffuse Färbung könnte also ruhig bleiben. Hat daneben anderes noch eine größere Tendenz bekommen, das naszierende Silber an sich zu reißen, so entwickelt man so viel kürzer, daß die diffuse Färbung viel weniger stark wird. Außerdem schützen aber auch noch größere Keime vor dem dichroitischen Silber.

Ueberträgt man die Schnitte aus dem Alkoholvorbad nach einer nur kurzen Wässerung ins Bekeimungssilber, so ist eine Inaktivierung von Argentophilem durch den erleichterten Zutritt von Sauerstoff nicht zu befürchten. Bei solchen Schnitten, welche danach einen Tag im Wasser blieben, schien jedoch ein solcher Verlust merkbar zu sein.

Bei Anwendung von 96prozentigem Alkohol kommt noch die Lösung von einigen Lipoiden hinzu. Aber diese weitere Bloßlegung der Fibrillen braucht nicht immer eine wesentliche Verstärkung der obigen Wirkungen herbeizuführen.

Man könnte hier ev. an einen prinzipiellen Unterschied im Verhalten der Schnitte und der Blöcke denken. Denn was gelöst ist, ist teilweise kolloid, kann also aus dem Block nicht herausdiffundieren. Im Gegensatz zur Schnittoberfläche braucht der Block also nicht von den betreffenden Stoffen befreit zu werden, obgleich sie gelöst wurden. Bei den nachfolgenden Behandlungen mit wässerigen Lösungen würde man sie also in ungelöster Form wenigstens annähernd am alten Platz wiederfinden können. Aber hier ist wieder eine andere Funktion des Alkohols zu beachten: Während unter seinem Einfluß die Lipoide zuerst quellen, schrumpfen die Eiweißsubstanzen des Zellplasmas, das Kollagen der Bindegewebfasern usw. Da der Umfang des Gehirnstücks nicht so viel kleiner wird, wie es der durch letzteres bedingten Volumenverminderung entsprechen würde, tritt eine Innenschrumpfung ein: Prädisponierte offene Wege weiten, neue bilden sich. Und hierdurch können dann auch pseudogelöste Stoffe abziehen.

Ganze Fibrillen, ganze Zellen gelangen so aber nicht aus dem Block heraus. Wohl aber ist ein wirkliches Herausfallen von quergeschnittenen Achsenzylindern, z. B. aus einem Rückenmarkschnitt oder auch von wenig verzweigten Zellen aus anderen Schnitten bei den doppelten Chancen möglich, die Lösung des Umgebenden und Schrumpfung dieser Teile selbst dazu bieten.

Auf welche der zahlreichen Funktionen des Alkohols der hier so günstige Umstand zu schieben ist, daß sich die Wandungen der Blutgefäße nicht versilbern, ist noch nicht sicher. Vielleicht handelt

es sich um eine vorübergehende Gerbung. Verwandt damit wäre die Verminderung der adsorbierenden Oberfläche durch die Ausflockung der Eiweißstoffe des Zellprotoplasmas, welche die Versilberung der Ganglienzellen nach der Alkoholbehandlung so erschwert. Der Umstand, daß sich oft gut versilberte Blutkörperchen innerhalb der ungefärbten Wandungen zeigen, braucht noch nicht dagegen zu sprechen, daß die Durchlässigkeit der letzteren geringer geworden ist. Denn das Silber kann ja auch im Lumen vorgedrungen sein.

* * *

Noch stärker als Alkohol wirkt Aether-Alkohol. Dessen Wirkung kommt dann in Betracht, wenn man die Schnitte aus einem in Zelloidin eingebetteten Block versilbert.

War die Einbettung rasch vorgenommen worden, so kann man noch verhältnismäßig gute Resultate erzielen. Namentlich die dickeren Stränge von Neurofibrillen kommen dann tiefschwarz auf klarem Grunde heraus. Oft sind sie allerdings durch Wegnahme der Hüllen verfilzt. Die feineren Fibrillen fehlen oder erscheinen erst bei längerer Entwicklung. Auch die zelligen Elemente, welche normalerweise ganz fehlen, zeigen sich dann noch. Allerdings sei dies hier nur deshalb erwähnt, weil es histochemisch nicht unrichtig ist. Will man sie dagegen für histologische Untersuchungen haben, so wendet man für sie besser organische Farbstoffe an.

Bei langsamer Zelloidin-Einbettung wird das Zelloidin durch Sättigung mit Lipoiden ganz zähflüssig. Daß Argentophiles von ihm aufgenommen wird, sieht man an der starken Bräunung, welche bei Zugabe von Sibernitrat zum Zelloidin eintritt. In diesem Zustand ist das Präparat meist verdorben, weil es perlschnurförmige Fasern gibt.

An solchen Präparaten sieht man zugleich das schlimmste Stadium einer Erscheinung, welche bei zarterer Vorbehandlung in schwächerem Maß auftritt und dann den Histologen außergewöhnlich irre führen kann. Es sind jene sagoperlartigen Bildungen, denen F. Nissl in der Enzyklopädie (II, S. 261) schon eine eingehende Besprechung gewidmet hat. Er erwähnt dort ihre Entstehung aus den Markscheidensubstanzen in Alkoholpräparaten, ihre Zusammensetzung aus Cholesterin, Lezithin, dem sogenannten Protagon und einem P- und einem N-haltigen Körper, ferner ihre geschichteten und vakuolenhaltigen Formen und schließlich ihre verschiedene Färbbarkeit, die auf ihrer wechselnden Zusammensetzung beruht.

Auch mit der Methode Cajal's färben sie sich. Es ist dies nicht ohne Bedeutung, da es die Vermutung bestärkt, daß sich unter

geeigneten Umständen auch Bestandteile der Markscheiden versilbern. Diese scheinen (oft?) eine latente Argentophilie zu besitzen. Letztere kann normalerweise deshalb nicht zur Wirksamkeit gelangen, weil das Eindringen der wässerigen Bekeimungs- und Entwicklungsflüssigkeiten sehr erschwert ist. Wurde das Material aber vorher durch Alkohol usw. porös gemacht, so treten die Reaktionen wohl ein.

Obgleich einzelne der Myelinkugeln nach der Versilberung wie Zellen mit hellem Kern und dunklen Kernkörperchen aussahen, wird man sie doch nicht damit verwechseln, da sie meist zu groß sind. Weniger harmlos war schon die Vermutung, daß einige geschichtete Formen, welche im Plexus chorioideus gefunden wurden, Tuberkeln seien. Aber eine andere Irreführung kann noch gefährlicher sein: Man kann sie für (pathologische) Abbauprodukte halten, welche sich auf dem Weg zu den Abzugskanälen befinden. Man wird bei derartigen Untersuchungen jedenfalls immer sehr genau die färberische Vorgeschichte der Präparate beachten müssen.

Damit soll durchaus nicht angedeutet sein, daß sich vielleicht die Theorien der Zufuhr und Abfuhr der Myelinstoffe im Zentralnervensystem nur auf Artefakte stützten. Es sei vielmehr umgekehrt sogar darauf hingewiesen, daß hier Analogien jener physiologischen und pathologischen Vorgänge vorliegen könnten. Zwar nicht durch Alkohol und nicht in solchen Massen, aber im Prinzip doch ähnlich werden vielleicht Bestandteile der Markscheiden gelöst und dann teils durch Diffusion, zum großen Teil aber auch auf präexistierenden oder sich zeitweise bildenden offenen Bahnen weitergeschafft. Stehen lange Zeiten zur Verfügung, so brauchen Lösemittel nur spurenweise vorhanden zu sein. Denn es braucht sich ja immer nur ein Teil zu lösen, zu verlagern und das gleiche Lösemittel dann immer wieder an die gleiche Arbeit zu gehen. Dort, wo der Transport auf eine spaltenlose Wand trifft, z. B. an einem Blutgefäß, findet dann eine Stauung der nicht diffusibeln, nur kolloid gelösten Bestandteile statt. Begünstigt wird hier die Ansammlung der Myelinkugeln oder -Streifen noch dadurch, daß gerade um die Blutgefäße herum durch pathologische bezw. alkoholische Innenschrumpfung Hohlräume entstehen.

* * *

Ein Ausbleiben der Zellversilberung findet man besonders bei diesen mit Alkohol vorbehandelten Präparaten. Aber auch sonst zeigen sich z. B. die Purkinjezellen zuweilen hell auf einer dunkleren Kleinhirnrinde. Es wäre, wie gesagt, ein falscher Ehrgeiz, wollte man

diese Färbung auch mit Silber erzwingen. Nachfärbungen mit Methylenblau, Toluidinblau, Kresylviolett usw. leisten das leichter. Golgiartig werden die Zellen dabei ja allerdings nicht. (Die Lösung des letzteren Problems an Schnitten harrt leider noch seiner Lösung, da auch die Bekeimung mit kolloidem Silber meist nur Andeutungen von Golgi-Strukturen gibt.) Aber dafür zeichnen sich die organisch gefärbten Zellen dadurch aus, daß sie nicht inkrustiert sind.

Derartige Doppelfärbungen sind, seitdem Renaut 1877 Sehnen zuerst versilbert, dann mit Eosin behandelt hatte, oft versucht worden. Da die fertig versilberten Schnitte genau so behandelt werden wie die unversilberten, braucht das jedem Färber Bekannte hier nicht wiederholt zu werden.

Statt der Einbettung in Kanadabalsam, in dem die Haltbarkeit dieser organischen Färbungen meist keine besonders große ist, konnte auch hier eine solche in Gelatine vorgenommen werden: Die Schnitte werden aus dem letzten Waschwasser auf den Objektträger gelegt, ein Tropfen einer warmen fünfprozentigen Gelatinelösung darüber getan und dann einen Tag lang trocknen gelassen. War nicht überfärbt gewesen, so trat keine diffuse Verteilung des Farbstoffes ein.

Zur größeren Sicherheit konnte vor der Gelatineeinschließung aber auch noch eine Fixierung der Färbung vorgenommen werden, z. B. für Methylenblau nach der Bethe'schen Methode eine ca. zweiprozentige Lösung von molybdänsaurem Ammon. (Auch bei derartigen Operationen ist ein Zusatz von Gummi arabikum empfehlenswert, weil die Neigung zu falschen Niederschlagsbildungen dadurch vermindert wird.) Schließlich steht auch einem Zusatz von etwas molybdänsaurem Ammon zur Einbettungsgelatine nichts im Wege. Für die mit einer $^1/_2$prozentigen wässerigen Toluidinblaulösung gefärbten Ganglienzellen erwies sich eine kurze Nachbehandlung mit einer konzentrierten wässerigen Pikrinsäurelösung als ausgezeichnete Fixation.

Eine Schwierigkeit entstand erst dann, wenn die in Gelatine eingebetteten Präparate zur mikroskopischen Untersuchung vervollständigt wurden. Die Gelatineoberfläche ist nämlich nicht glatt genug und deshalb wird sie nachträglich mit einem Lack, z. B. 40prozentiger alkoholischer Sandaraklösung überzogen und gleich ein Deckglas darauf gelegt. — Bei vielen der so zubereiteten Präparate zeigte sich nun ein nachträgliches Auslaufen oder Ausbleichen des Toluidinblaus usw. Dort, wo nur Gelatine oder Gelatine plus Lack war, war das nicht; erst wenn das Deckglas dazu kam, trat das Verderben ein. Es war also etwas Aehnliches wie bei den in Kanada eingebetteten Golgi-

Präparaten, die auch kein Deckglas vertragen. — Die Nachforschung ergab, daß unter dem Deckglas lange der Alkohol des Lacks festgehalten ward. Dieser zieht langsam den Farbstoff aus dem Präparat heraus in die Lackschicht hinein. (Dieser Prozeß ist deshalb nicht so einfach zu verstehen, weil doch die Gelatineschicht, welche undurchlässig für Alkohol sein sollte, schützend wirken müßte. Wahrscheinlich ist aber die Gelatine durch einen spurenweisen Gehalt des alkohollöslichen Farbstoffs oder durch Gelatose in ähnlicher Weise durchlässig geworden, wie z. B. eine trockene Zelloidinschicht (nur) dann für Wasser durchlässig ist, wenn sie ein wasserlösliches Salz in fester Lösung enthält.) — Ist der Farbstoff einmal in den Lack gelangt und kommt Licht dazu, so bleicht diese Mischung auffallend rasch aus. — Man wird sich also nur mit dem lackierten Präparat behelfen, oder es gleich nach der Fertigstellung untersuchen und das Deckglas dann wieder entfernen müssen. Bei letzterer Methode kann dann aber auch der Lack durch Kanadabalsam oder Immersionsöl ersetzt werden.

Nachfärbungen mit Hämatoxylin litten durch den Lack nicht.

* * *

Nur mit Alkohol gehärtetes Material, welches nicht bekeimen will, kann noch nachträglich im Block oder Schnitt durch Imprägnierung mit Formol verbessert werden. Vor dem Silbern muß man natürlich einen Ueberschuß wegwaschen.

* * *

Besonders bei Kleinhirnen hat man oft bei der Herstellung dünnerer Schnitte auf dem Gefriermikrotom Schwierigkeiten, weil die Stücke leicht zerreißen.

Man kann sich dagegen folgendermaßen schützen: Eine Auflösung von 20 g Gelatine in 100 ccm heißem Wasser wird bereitet, in eine kleine hohe Petrischale gegossen und dann das von Formol etwas abgespülte Gehirnstück, so zugeschnitten, wie es eigentlich auf das Gefriermikrotom kommen sollte, hineingeworfen. Man hält die Gelatinelösung noch vielleicht eine Viertelstunde warm, damit sie die Lücken im Präparat gut durchziehe, und läßt dann abkühlen. Nach dem Erstarren wird ein Block herausgeschnitten und dieser für einen Tag (bei kleineren Stücken auch kürzer) in zehnprozentiges Formol gebracht, damit die Gelatine gehärtet werde. Das überschüssige Formol wird dann wie üblich abgewaschen und der Block auf dem Gefriermikrotom geschnitten. Die Präparate sehen dann wie Zelloidinschnitte aus.

Ihre Cajal-Behandlung unterscheidet sich nicht von der gewöhnlichen.

Für das histologische Bild bedeutungslos, für die Physik der Silberentwicklung jedoch bemerkenswert ist der Umstand, daß sich in der Gelatine beim Frieren oft äußerst feine, gliazellartig verzweigte Spalten bilden, wo sich die Eiskriställchen von dem organischen Kolloid getrennt hatten. Diese pflegen sich mit dem naszierenden Silber schwarz zu färben. Es ist dies eine ähnliche Kapillarographie, wie sie z. B. bei der Ausfüllung der Lumina von Drüsen, Blutkapillaren usw. bei der Golgimethode auftritt. — Ein Fehlen des Schutzkolloids an diesen Stellen mag einer der Gründe für ihr Zustandekommen sein.

Resultate.

Die Cajal'sche Silberfärbung des Zentralnervensystems läßt sich mit gleichen Reagenzien auch an Schnitten ausführen (S. 4). Die physikalischen, chemischen und besonders auch die kolloidchemischen Vorgänge lassen sich dann leichter studieren. Man muß nur bei der Schnittbehandlung zur Vermeidung von gröberen Silberniederschlägen etwas Gummiarabikum (3) dem Entwickler als Schutzkolloid (21) zusetzen.

Der Entwicklung hat auch bei den Schnitten eine im Verhältnis zu deren Dünnheit unerwartet lange Vorbehandlung mit Silbernitrat vorauszugehen. Diese Bekeimung (6, 18, 36) kann verglichen werden mit der Belichtung einer photographischen Platte. Es versilbern sich dabei schwach einzelne Teile des Schnitts, indem sie das Silbernitrat reduzieren (7, 16). Das Cajal'sche Verfahren stellt also in der Hauptsache jene Elemente dar, welche in dieser Hinsicht argentophil (6, 41) sind.

Die Entwicklung ist im chemischen Sinn keine Fortsetzung der ersten Silberwirkung (3, 18). Es wird vielmehr jetzt das noch unveränderte oder neues Silbernitrat durch zugesetztes Hydrochinon oder andere Entwicklersubstanzen (21) reduziert und das hierbei naszierende Silber (23) schlägt sich hauptsächlich auf den in der Schicht vorhandenen Silberkeimen (3, 23, 24) nieder. — Ein Niederschlag an anderen Stellen, welcher den dichroitischen Schleier (23, 35) der photographischen Platten entspricht, muß möglichst vermieden werden.

War letzterer nicht ganz zu vermeiden oder entstand eine diffuse Färbung aus histochemischen Gründen (23), so kann man

den Schnitt nachher mit jenen Abschwächern (5, 11, 32) behandeln, welche auch überentwickelte Schnitte (32) zu verbessern vermögen. Mit Salpetersäure, Farmer'schem Abschwächer usw., welche durch eine Auflösung des Silbers wirken, oder mit Bleichungsmitteln (33), z. B. Eisenchlorid. Letztere haben den Vorteil, daß ihre Wirkung wieder aufgehoben werden kann, indem man die Schnitte von neuem entwickelt. Bei Gelegenheit solcher Kombinationen von Abschwächung und Entwicklung wird auch auf einige fast unmöglich erscheinende Differenzierungskunststücke (11) aufmerksam gemacht.

Mit der Goldtonung (29, 35) kann man sowohl abschwächende wie auch verstärkende Wirkungen erzielen.

Als Verstärkung (35) für unterentwickelte Schnitte kommt hauptsächlich eine zweite physikalische Entwicklung in Betracht.

* * *

Das nach diesem Verfahren zu behandelnde Material soll in Formol gehärtet sein (4, 15). Das Formol wirkt wahrscheinlich auch als Beize für das Silbernitrat. Im Notfall kann man nach dem Formol noch Alkohol anwenden (13, 38). Auch letzterer hat sehr verschiedene Funktionen.

Bei Besprechung der Keime wird erwähnt, daß auch solche wirksam sind, welche von kolloiden Silberlösungen (7, 42) gebildet werden, ferner solche aus Gold (24) usw.

Nach der Entwicklung kann das Silber eine ausgesprochene Polychromie zeigen (14, 28): Gelbe, rote, braune, schwarze Töne treten auf, die durch die Größe der einzelnen Silberteilchen bedingt sind. Auch das Gold tritt bei einem analogen Verfahren in zwei ganz verschiedenen Modifikationen: rot und blau auf (28). Das schwarze Silber kann sehr fein verteilt sein, es kann aber auch grobkörnig werden, dadurch Inkrustation veranlassen oder die Fibrillen moniliform (30) darstellen, also Artefakte (41) herbeiführen.

Wie überentwickelte (32), unterbekeimte (36) und unterentwickelte (35) Präparate, ferner wie ein allzu argentophiles Material (37) behandelt werden kann, wird an einzelnen Beispielen illustriert.

Fehlende Zellen können durch eine nachträgliche Methylenblau-Färbung usw. herausgeholt werden (42).

Ueberall ergaben sich Beziehungen zu photographischen Prozessen 3, 22). Nur sind beim histologischen Material die Bedingungen

noch sehr viel komplizierter. Denn das Bett, in welchem die Silberkeime sind, ist vielgestaltiger, sowohl in chemischer wie in struktueller Hinsicht. Die Unterschiede zwischen Oberfläche und Tiefe selbst bei nur 1/100 mm dicken Schnitten (25, 30) äußern sich viel stärker, besonders auch deshalb, weil durch die Lipoide sehr starke Diffusionshemmungen (10, 32, 38) entstehen. Eine besondere Gel-Chemie wird nötig, wenn man sich hier zurechtfinden will.

Diese ungeheure Kompliziertheit gestattet immer noch nicht eine vollkommen sichere Beherrschung dieser Silberfärbung. Allerdings sind die Schwierigkeiten zum großen Teil auch darin begründet, daß es dem Histologen vorläufig noch wenig darauf ankommt, das histochemisch direkt oder durch die Beize begründete Argentophile kennen zu lernen. Letzteres hängt aber nicht überall so zusammen mit den Fibrillen und Ganglienzellen, wie es bei der Markscheidensubstanz und den Markscheiden der Fall ist.

* * *

Im Anschluß an Beobachtungen bei der Färbung werden nebenbei einige Vermutungen über den Transport der Stoffe unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen in den Geweben ausgesprochen. Es wird dabei angedeutet, daß neben der Fortbewegung auf offenen Bahnen (16, 41) auch die bisher etwas weniger beachtete Diffusion (15, 17) eine größere Rolle spielt.

Wodurch wird die Ausscheidung von Eiweiß im fertigen Flaschenbier verursacht, trotz normaler Behandlung im Sudhaus und Keller?*)

Von Fritz Emslander.

Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit sind neben Reinheit des Geschmackes die wichtigsten Eigenschaften eines guten Bieres. Ihre Ursachen zu erforschen, ist der Zweck einer großen Zahl von Untersuchungen und Studien gewesen, ohne daß aber bisher eine Klärung hätte gebracht werden können. Man weiß nur mit Bestimmtheit, daß das Eiweiß hier die wichtigste Rolle spielt. Damit sind aber auch die Wege geebnet, um auf ihnen mit Unterstützung der Kolloidchemie zu einem die Eiweißfrage klärenden Ziele zu gelangen.

Wenn ein gut schaumhaltendes und vollmundiges Bier streng filtriert wird, so ist die Schaumhaltigkeit verschwunden und der Geschmack ist „leer". Hierbei lassen sich im Ultramikroskop folgende Beobachtungen machen: Vor der Filtration ist das Bier durchsetzt von einer Unzahl glänzender Punkte von großer Beweglichkeit, welche nach der Filtration bis auf ganz wenige verschwunden sind. Wird ein solch schaumloses Bier längere Zeit gefahren, also stark erschüttert, oder werden dem Biere Salze, wie Kalk, Soda usw., zugesetzt, dann tritt neuerdings die Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit, wenn auch in etwas geringerem Grade, wieder auf und unterm Ultramikroskop ist eine erhebliche Zunahme der Teilchen konstatierbar. Ein derart behandeltes Bier wird nach einiger Zeit trübe, und nun lassen sich auch unterm Mikroskop Teilchen feststellen, die als zu den Eiweißkörpern gehörig entsprechende Reaktionen geben.

Aus diesem Befunde läßt sich die Ursache der Schaumhaltigkeit des Bieres also definieren: Im Biere befinden sich ultramikroskopisch

*) *Vorliegende Arbeit erhielt bei dem Internationalen Preisbewerb 1911 über die im Titel enthaltene Frage den ersten Preis.*

kleine Teilchen von Eiweiß, deren Entstehung und Stabilisierung aus den weiteren Ausführungen hervorgeht. Diese Teilchen sind nach W. Ramsden die Stützpunkte der Schaumblasen oder besser gesagt die Bausteine, welche durch viskose Stoffe (Glutin, Dextrin) verbunden, haltbare Schaumgewölbe ergeben.

So wird nun auch ein Befund J. C. Lintner's[1]) verständlich, daß die Eiweißkörper zur Schaumhaltigkeit des Bieres nötig sind, daß die Dextrine keinen haltbaren Schaum geben, daß aber die letzteren die durch die Anwesenheit der Eiweißstoffe bedingte Schaumhaltigkeit in sehr hohem Grade fördern.

Wie aber diese nur ultramikroskopisch sichtbaren Eiweißteilchen die Grundlage der Schaumhaltigkeit bilden, so reagieren sie auch auf die Geschmacksnerven als etwas Kerniges, Volles, und dieser Nervenreiz wird als Vollmundigkeit bezeichnet.

Aber schon ohne Ultramikroskop lassen sich die Träger der Vollmundigkeit feststellen; wenn man nämlich durch Bier einen konzentrierten Lichtstrahl sendet, so beugen die Teilchen im Bier die sie treffenden Lichtstrahlen ab und polarisieren dieselben. Hierdurch entsteht ein mit freiem Auge sichtbarer Lichtkegel, der je nach Menge und Größe der bestrahlten Teilchen hell bis milchig opak erscheint.

Befinden sich in einer Flüssigkeit keine Teilchen, dann bleibt der durch die Flüssigkeit gehende Lichtstrahl unsichtbar, und man nennt eine derartige Flüssigkeit optisch „leer". Die optische Leere trifft nun eng mit dem Begriff der Leere eines Bieres zusammen, und darauf fundiert das Gegenteil, das wir mit voll-Vollmundigkeit bezeichnen.

Diese Erscheinung der Lichtreflexion an den Suspensionen einer Flüssigkeit nennt man nach ihrem Entdecker das Tyndallphänomen. H. Siedentopf und R. Zsigmondy haben dann zur Beobachtung der so beleuchteten Teilchen das Mikroskop herangezogen und damit das Prinzip der Ultramikroskopie festgestellt.

Das Ultramikroskop gestattet demgemäß einen Einblick in die physikalisch-chemische Zusammensetzung des Bieres, welche bisher gänzlich unbekannt war. Das Ultramikroskop zeigt Eiweißteilchen als leuchtende Punkte, welche wir als denaturiertes Eiweiß oder als ein Eiweißsuspensoid bezeichnen, eine Formart, die durch Wasserentzug (Entquellung) aus dem emulsoiden Eiweiß entstanden ist. Es ist deshalb vielleicht am Platze auf die näheren Eigenschaften der Suspen-

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1904, 478.



sions- und Emulsionskolloide[1]) etwas einzugehen, in der Erwartung, daß diese Definition das Verständnis späterer Ausführungen fördern dürfte.

A. Suspensionskolloide.

Unter Suspensionskolloiden (Suspensoiden) versteht man Kolloidlösungen, deren disperse Phase (feinverteilte Materie) fest ist. Wie in der Bezeichnungsweise zum Ausdruck kommt, zeigen sie Analogien zu den Suspensionen. Als wesentliche Merkmale der Suspensionskolloide seien folgende angeführt:

1. Die Möglichkeit, durch Zentrifugieren Koagulation hervorzurufen. Der Niederschlag ist in den Eigenschaften einem festen Pulver ähnlich.

2. Die Viskosität unterscheidet sich wenig von der des reinen Lösungsmittels.

3. Die optische Heterogenität ist makroskopisch als eine Trübung, Opaleszenz oder bei Bier und Würzen auch als Rotfärbung wahrzunehmen; ultramikroskopisch sind leuchtende Teilchen zu erkennen.

4. Die Brown'sche Bewegung. Die einzelnen Teilchen führen eine „tanzende, hüpfende, springende" (Zsigmondy-)Bewegung aus, welche mit steigender Temperatur und abnehmender Viskosität des Lösungsmittels (Dispersionsmittels) zunimmt.

5. Das Vorhandensein einer deutlich nachweisbaren elektrischen Ladung. Nach Zusatz von Elektrolyten (Basen, Neutralsalzen und Säuren) entstehen Koagulationen, die irreversibel sind (d. h. nicht mehr auflösbar).

B. Emulsionskolloide.

Emulsionskolloide sind solche kolloide Lösungen, deren disperse Phase flüssig ist. Sie zeigen Analogien zu den Emulsionen (Oel — Wasser); als Beispiel seien die Gelatinelösungen genannt.

Ihre charakteristischen Merkmale sind:

1. Die große innere Reibung (Viskosität); schon eine geringe Konzentration erhöht die Viskosität des Lösungsmittels wesentlich. Die Erhöhung der Viskosität erfolgt enorm schnell mit der Steigerung der Konzentration. Bei Temperaturerhöhung sinkt der Wert der inneren Reibung bedeutend, bei Gelatinelösung sinkt er z. B. bei Erhöhung der Temperatur von 21° auf 31° C um zirka 1000 Proz.

---

[1]) Nach Viktor Pöschl, Einführung in die Kolloidchemie, 3. Aufl. (Dresden 1911).

2. Das Schaumbildungsvermögen.

3. Pseudofluoreszenz, d. h. Emulsoide zeigen (wie häufig auch Suspensoide) in durchfallendem Lichte andere Färbungen als in auffallendem. (Gelbrot-blau-Schillerfarben.)

4. Ultramikroskopisch ist nur eine allgemeine Erhellung des Gesichtsfeldes zu bemerken. Leuchtende Teilchen kommen selten vor.

5. Der Mangel elektrischer Erscheinungen. Kataphorese ist meist nur schwach wahrzunehmen.

6. Die Koagulation erfolgt nur auf Zusatz von Salzen in größerer Konzentration. Die Koagulationsprodukte sind im ersten Stadium Flüssigkeiten ähnlich (ölartige Kügelchen).

7. Fähigkeit zur Gelatinierung und Quellung.

Unter diesen Gesichtspunkten haben wir Bier als ein mehrphasiges, kompliziertes, disperses System zu betrachten; seine wichtigsten Bestandteile sind einerseits die molekulardisperse Eiweißlösung, andererseits die Suspension von gröber dispersen, mehr oder minder festen Eiweißteilchen.

Aus den vorangehenden Darlegungen war ersichtlich, daß durch Erschütterung oder aber durch Zusatz von Salzen zum Bier unterm Ultramikroskop Teilchen sichtbar werden, welche wir infolge ihres starken Lichtreflexionsvermögen als mehr oder minder fest ansprechen müssen, und die dann auch späterhin unterm Mikroskop als Eiweißteilchen, und zwar in koagulierter Form, feststellbar sind. Damit sind aber auch die Bedingungen festgelegt, welche zur Koagulation mit nachfolgender Trübung führen, und diese Bedingungen sind demgemäß zweierlei Art: 1. mechanischer, 2. chemischer Natur.

A. Mechanische Einflüsse.

Die verschiedenen Eiweißkoagulationen im Bier, welche auf mechanische, d. h. dynamische Ursachen zurückzuführen sind, wurden speziell von F. Emslander[1]) studiert. Es sind Adsorptionserscheinungen, welche an gasförmigen, festen oder flüssigen Grenzflächen auftreten.

Man unterscheidet daher:

[1]) Oberflächeneinflüsse beim Diastaseprozeß. Koll.-Zeitschr. 2, 10 (1908) und „Weitere Beiträge zur Erkenntnis kolloidchemischer Vorgänge bei der Bierbereitung", ibidem 6, 3 (1910).



a) Koagulationen an gasförmigen Grenzflächen.

W. Ramsden[1]) hat gezeigt, das bloßes Schütteln verschiedener Proteidlösungen die Abscheidung eines Teiles der gelösten Substanz in Form feiner, fester Häutchen bewirkte, und daß es auf diesem Wege durch Vergrößerung der Fläche Eiweißlösung — Gas (Luft), wie sie eben durch Schütteln erzeugt wird, möglich war, das gesamte Proteid der Lösung von Hühnereiweiß zur Koagulation zu bringen und abzuscheiden. Die Erklärung dieser freiwilligen Entmischung vorhergelöster Stoffe an der freien, d. h. gegen Luft (Gas) grenzenden Oberfläche muß darin gesucht werden, daß der sich ansammelnde Stoff die Fähigkeit hat, die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu erniedrigen.

Wenn eine Substanz die Oberflächenspannung erniedrigt, so wird sie adsorbiert und durch diese Konzentrationserhöhung in der Oberfläche tritt eine Verklebung vorher isolierter Eiweißteilchen ein, wodurch sich die spezifische Oberfläche der Teilchen stark verkleinert, was dann nach den Gesetzen der Schwere zur Sedimentation führen muß, wenn die Viskosität der Flüssigkeit es zuläßt. In der Verschiedenheit der Viskosität liegt auch die Begründung, weshalb manche Biere oft lange Zeit trüb bleiben, während wieder andere in kürzester Frist Bodensatz aufweisen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die theoretische Erklärung dieser Art von Koagulationen recht komplizierter Natur ist. Es sei weiter erwähnt, daß Konzentrationserhöhungen an Oberflächen (Adsorption) stets dann auftreten, wenn ein in diesen Oberflächen befindliches Potential irgendeiner Energieart durch Konzentrationserhöhung vermindert werden kann. Dabei treten infolge der Konzentrationserhöhung an den betreffenden Oberflächen sekundäre Zustandsänderungen, nämlich Dispersitätsverringerungen, d. h. Koagulationen, ein. Völlig plausibel diese Vorgänge hier schon darzustellen, ist kaum möglich, doch wird bei späteren Erörterungen eine mehr klärende Ableitung versucht werden.

Für die Praxis ist vor allem wissenswert, daß an Gasoberflächen Koagulationen eintreten. Mit dieser Tatsache rechnend, haben wir den Ursachen nachzugehen, wie und wo koagulierende Gasoberflächen entstehen.

Die Brauindustrie hat der Erfindung des isobarometrischen Abfüllens große Erfolge zu verdanken, deren einer der größten ist, daß

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 336 u. ff. (1904).

durch diese Arbeitsmethode einmal die Fässer wie die Flaschen vollkommen gefüllt werden, d. h. daß verhindert wird, daß sich freie mit Luft resp. Kohlensäure erfüllte Räume bilden, dann aber auch, daß eine Entbindung der gebundenen Kohlensäure während des Abfüllens eintritt, denn in beiden Fällen müßten an den Luft-Gasoberflächen, besonders im ersteren Falle, infolge des Durchschüttelns beim Transport Koagulationen auftreten.

Hierüber berichtet J. Bauer[1]) gelegentlich einer Beschreibung des isobarometrischen Abfüllens, indem er also ausführt: Bei dem neuen Verfahren werden die Fässer voll. Volle Fässer aber konservieren sich gut während des Transportes, wogegen schlecht gefüllte Fässer häufig schal und trübe werden.

Zu demselben Resultate gelangte eine Umfrage der Berliner Versuchs- und Lehranstalt[2]) bei 21 Brauereien, welchen Einfluß die Kohlensäure resp. der Druck derselben beim Abfüllen auf die Haltbarkeit des Flaschenbieres ausübe. Als Durchschnittsresultat kam heraus, daß 22 Tage vergingen, bis das ohne Druck abgezogene Bier trübe war, dagegen 34 Tage, bis das mit Druck abgezogene Bier Trübung zeigte; Bodensatz dagegen trat auf bei Bieren, die ohne Druck abgefüllt wurden nach 10½ Tagen, bei den mit Druck abgezogenen nach 24 Tagen.

Hiermit soll nur der Beweis erbracht werden, daß das Abfüllen ohne Gegendruck Kohlensäuregas auslöst, dessen Folge dann Trübungen sind; einer hierbei noch gemachten Beobachtung, daß ein starker Kohlensäuredruck auf die Ausscheidung von Hopfenharz ungünstig einwirkt, wird später Erwähnung getan. Zu ähnlichen Resultaten kam auch H. Hanow[3]), welcher Flaschenbier direkt vom Lagerfaß abfüllte, und solches, das erst in Fässer umgefüllt war. Ersteres war nach 14tägigem Stehen bei Zimmertemperatur noch völlig blank, letzteres war nach 9 Tagen trübe und zeigte einen ziemlich starken Bodensatz. Während das direkt abgefüllte Bier 3,29 g Kohlensäure im Liter enthielt, war der Kohlensäuregehalt des anderen nur 2,34 g. Auch hier werden mechanische Ausscheidungen durch das Entweichen der Kohlensäure mit chemischen gepaart gewesen sein.

Man weiß auch, daß Flaschenbiere trübe werden, wenn der Verschluß der Flasche undicht ist und hat hierfür in dem Durchperlen der Kohlensäure durch das Bier die Erklärung.

---

1) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1886, 212.
2) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1887, 208 u. f.
3) Wochenschr. f. Brauerei 1891, 349.

Das gleiche Resultat ergeben Flaschen, die nicht vollgefüllt wurden, oder bei ungeeigneter Flaschenform, wodurch große freie Gasoberflächen gebildet werden, die dann beim Schütteln sich erheblich vergrößern. Aus diesem Grunde ist auch die Brauindustrie von der Bouteillenform für Flaschen fast ganz abgekommen und verwendet nur solche mit langem und engem Halse.

Erschütterungen sind es also, welche eine gegebene Disposition zur Trübung zum Ausbruch bringen können, was schon den Alten bekannt war. J. Serviere[1]) schreibt hierzu: „Die Haltbarkeit des Porter (ein malzreiches, überhopftes und äußerst bitteres Bier) übertrifft die von allen Bieren. Die Engländer führen es auf ihren Schiffen bis nach Indien, wo Hitze und Bewegung, die beiden wirksamsten Mittel zur Säuerung, nicht vermögen, ihm zu schaden."

Einen vielfach sehr ungünstigen Einfluß auf die Würze bzw. das gärende Bier üben auch die Gewitter, ohne daß es bisher gelungen wäre, eine Erklärung dafür zu geben. Es soll auch nicht darauf eingegangen werden, welche Ursachen man hier verantwortlich gemacht hat, sicher ist nur, daß z. B. die Würze am Kühlschiff während eines Gewitters oftmals ein „fuchsiges" Aussehen erhält. Daran ist m. E. nur die durch den Donner hervorgerufene Erschütterung schuld, welche Eiweißausfällungen erzeugt. Hierüber berichtet J. G. Krünitz[2]), wenn er schreibt: „Zur Zeit der Donnerluft wirft man in das Bier einige junge Tannenzapfen oder gießt in dasselbe eine starke Quantität Hopfensaft, auch die Donner- oder Heernessel hilft dagegen. Letztere hat vielleicht auch ein so harziges oder öliges Wesen in sich, daß durch ihre Vermischung mit den gärenden Teilen sie diese durch ihr Umwickeln um dieselben dermaßen sichert, daß sie nicht auseinandergerissen werden und eine andere Figur annehmen. Aus diesem Gesichtspunkte läßt sich auch das erklären, was ich vorher von der Wirkung der Tannenzapfen und des Hopfensaftes gesagt habe . . ."

Es ist hier zwar auch nicht eindeutig auf den Einfluß, den ein Gewitter ausübt, hingewiesen, aber die Mittel zur Beseitigung der Erschütterungseinflüsse sind die gleichen, die auch J. Serviere angibt: es sind die stabilisierenden Einflüsse, speziell des Hopfenharzes.

Daß Erschütterungen auf das Bier einen ungünstigen Einfluß ausüben, wurde sonach schon frühzeitig erkannt, gleichzeitig aber auch der günstige Einfluß der Hopfenbitterstoffe, welche, wie wir

[1]) Der Scheidekünstler im Brau- u. Brennhause (Frankfurt 1816), 137 u. 199.

[2]) J. G. Krünitz, Oekonomische Enzyklopädie, V. Teil (Berlin 1775), 191 u. 192.

sehen werden, eine gewaltige Rolle beim Bier als „Schutzstoffe" gegen Einflüsse mancher Art ausüben.

Unter ähnlichen Verhältnissen war auch ein Bier harztrübe geworden, das den Aequator passiert hatte und dann zur Untersuchung an die Berliner Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei kam[1]).

Welcher Art nun die Eiweißkoagula sind, die durch Oberflächen-Einflüsse entstehen, ist noch wenig untersucht worden. R. Wahl und E. Hantke[2]) haben festgestellt, daß durch starkes Lüften bei der Gärung der Amidstickstoff vollständig verschwindet, wie überhaupt durch gewöhnliche Gärung (also nur durch entweichende Kohlensäure) schon sehr erhebliche Mengen (38,3 Proz.) Amidkörper beseitigt werden (durch die Hefe).

Die Art und Menge der Koagulationen wird sehr von der Disposition abhängen, die das Bier auf die Flasche mitbringt. Die Trübung ist eine Zeitfunktion, derart, daß Koagulation schon längst eingetreten sein kann, ehe sie dem Auge sichtbar wird. Wo. Pauli[3]) verdanken wir hier sehr wertvolle Aufschlüsse, indem derselbe nachgewiesen hat, daß eine Eiweißlösung, welche in der Siedehitze völlig klar blieb, durch Dialyse sich trübte und das Eiweiß vollkommen sedimentierte. Die durch Dialyse bewirkte Entfernung von stabilisierenden Salzen hatte zur nachträglichen Ausfällung geführt.

Ganz ähnliche Feststellungen machte bereits N. Henninger[4]).

Es zerfällt sonach der Vorgang im Eiweiß bei der Koagulation in zwei Prozesse: In eine irreversible (d. h. nicht mehr auflösbare) Veränderung im Eiweißmolekül — die sogenannte Denaturierung — und in die Zusammenklebung der denaturierten Teilchen zu größeren Aggregaten, welche Trübung und Bodensatz erzeugen.

Aus diesen Ableitungen wird dann auch verständlich, daß das sogenannte Stoßenlassen im Lagerfaß sehr zur Haltbarkeit des Bieres beiträgt, weil dabei durch die Kohlensäurebläschen, um mit W. Ramsden[5]) zu sprechen, die suspendierten Teilchen in Menge zusammengelesen und an die Oberfläche befördert werden, wo sie dann in bekannter Weise ihre Abfuhr finden. Hierdurch ist dann einer späteren Trübung im Flaschenbier erheblich vorgebeugt.

---

[1]) Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Bierbrauerei (Berlin 1900), 31.
[2]) American Brewers Review 7, 491 (1894).
[3]) Koll.-Zeitschr. 3, 7 (1908).
[4]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1879, 138.
[5]) Loc. cit. S. 340.

Ueber derartige Häutchenbildungen an der Oberfläche des gärenden Bieres hat besonders A. Reichard[1]) sehr eingehende Beobachtungen angestellt.

So manches Bier verläßt demnach die Brauerei in blitzblankem Zustande und trägt dennoch in sich bereits die Keime, welche früher oder später zu Trübungen und damit zu lästigen Beanstandungen, wenn nicht gar zu Verlusten führen.

Derart behandelte Biere neigen aber nicht nur sehr stark zu Eiweißtrübungen, sie tragen in sich auch die Disposition zu Infektionen aller Art, und es ist sicher, wie wir auch später sehen werden, daß die Verbreitung einer Infektion nur auf der Grundlage, die Koagulationen schafft, bestehen kann, d. h. innig mit der Verringerung der Oberflächenspannung bzw. mit dem Rückgange der Potentialdifferenz zusammenhängt. — Disposition und Reaktion allein gibt kranke Biere.

Es erschien mir daher angezeigt, eine Methode ausfindig zu machen, welche rasch und sicher die Möglichkeit fixieren läßt, daß ein Bier zu Trübungen oder Bodensatz veranlagt ist. Derartige Feststellungen könnten wohl mit dem Ultramikroskop, eventuell auch durch elektrische Methoden gemacht werden. Die hier notwendigen Apparate aber sind etweder enorm teuer, oder aber ihre Handhabung ist viel zu umständlich, als daß der praktische Betrieb daraus Vorteile ziehen könnte. Nach manchen erfolglosen Versuchen habe ich denn auch eine Methode gefunden, die wie ich glaube eine Lücke in unseren Untersuchungen ausfüllen wird.

Ein Bier, das trübe wird, enthält eine Unmenge von ultramikorskopisch kleinsten Teilchen, die erst dann sichtbar werden, wenn sie sich zu größeren Komplexen vereinigt haben, dann aber ist auch das Bier bereits trübe.

Eingangs hatte ich erwähnt, daß durch intensive Beleuchtung dieser Teilchen (Tyndallphänomen) das Licht an ihren Oberflächen reflektiert wird, so daß der Lichtstrahl im Bier sichtbar wird. Je größer diese Teilchen an Form und Zahl sind, um so heller erscheint das durchfallende Strahlenbündel. Das Auge aber kann die verschiedenen Feinheiten in der Helligkeit nicht mit genügender Sicherheit fixieren, weshalb ich zur Bestimmung der verschiedenen Helligkeitsgrade das Heyde'sche Aktino-Photometer herangezogen habe, welches von dunkel bis ganz hell 20 Grade fixiert. Die Anordnung hierzu ist folgende:

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1892, 394.

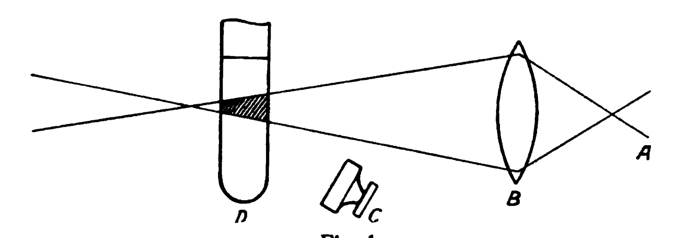


Fig. 1
A ist die Lichtquelle (Bogenlicht), B die Sammellinse, C das zu untersuchende Bier im Reagenzglas und D das Photometer.

Wird z. B. eine Flasche Bier einige Stunden stark geschüttelt, dann kann man folgendes beobachten:

	Helligkeitsgrade
gewöhnliches Bier	3
gewöhnliches Bier, geschüttelt	7
geschütteltes, mit 0,2 Proz. Na_2CO_3 versetztes Bier	9

Ersteres Bier war nach 38 Tagen, das zweite nach 15 und letzteres bereits nach 5 Tagen trübe.

Ja es konnte sogar nachgewiesen werden, daß gewöhnliches Bier, weches nur einem mechanischen Eingriff unterworfen wurde, d. h. das nur geschüttelt wurde, und zwar 24 Stunden lang, eine vollständige Trübung erfuhr.

b) Koagulationen an festen Oberflächen.

Trübungen von Flaschenbieren, deren Ursache auf derartige Einflüsse zurückzuführen sind, dürften kaum vorkommen, es müßte denn sein, daß einmal eine Flasche in ihrem Inneren durch Ritzungen recht stark verletzt worden ist. Rauhheit der Oberfläche und schlechte Benetzbarkeit mit ihrer Fähigkeit, Kohlensäure auszulösen und dadurch Koagulationen zu erzeugen, gehen Hand in Hand. Einen ungefähren Anhalt für die Reihenfolge, in der sich verschiedene Stoffe ihrer Benetzbarkeit nach ordnen, hat man in der Höhe des Siedepunktes, welche sich in Gefäßen aus den betreffenden Stoffen erreichen läßt. Nach Versuchen von H. Freundlich und F. Emslander[1]) wurde folgende Reihenfolge festgelegt: Glas, Emaille, Lack, Aluminium, Paraffin und Pech. In derartigen Gefäßen wurde Bier von 11,6 Proz. B. bei 0,49 Proz. Eiweißgehalt vergoren und folgendes gefunden:

[1]) Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung. Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 3 (1904), und Allgem. Brauer- u. Hopfenzeitung 1904, 201.

Art der Gefäßwand	Glas	Emaille	Lack	Alumin.	Paraffin	Pech
Nach d. Gärung Proz. B.	3,3	3,25	3,1	3,05	3,1	2,9
Vergärungsgrad . . .	71,55	71,98	73,28	73,7	73,28	75,0
Eiweiß . . . . . Proz.	0,245	0,245	0,245	0,21	0,1925	0,175
Es blieben Eiweiß erhalten . . . Proz.	50	50	50	46,9	39,3	35,9

Das Pech sowohl wie Paraffin hatten dadurch, daß sie durch höhere Vergärung viel Kohlensäureblasen auslösten, auch entsprechende Mengen von Eiweiß zur Koagulation gebracht. Es soll damit nur angedeutet sein, daß der Wahl der Flaschenverschlüsse etwas Aufmerksamkeit zugewendet werden muß, denn ein diesbezüglich ungeeignetes Material ist sehr wohl imstande, Trübungen, wenn auch nur leichterer Art, zu erzeugen.

Obschon nun derartige Einflüsse beim Flaschenbier nicht allzu häufig auftreten werden, so soll doch hier auf die Tatsache hingewiesen werden, daß geringe Obenflächenspannung und Stabilität des Systems Hand in Hand gehen. Ist nämlich die Adhäsion z. B. der Gefäßwand ebenso groß wie die Kohäsion der angrenzenden Flüssigkeit, so ist die Oberflächenspannung der letzteren gleich Null, und ein solches Zusammentreffen wäre der beste Stabilitätsfaktor.

Plausibel wird dieser Vorgang, wenn man bedenkt, daß z. B. das Bier aus kleinen Lagerfässern stets schaumhaltender und vollmundiger ist, als aus großen; daß die Würze in kleinen Gährbottichen niederer vergärt, als in großen, weil eben die Adhäsion der Wände (speziell der anhaftende Bierstein) infolge seiner Adhäsionskräfte die Oberflächenspannung erniedrigt.

Ist dagegen die Adhäsion der Wände größer als die Kohäsion der Flüssigkeit, so werden die oberflächlich gelegenen Teilchen hier komprimiert, ist dagegen die Kohäsion größer, so werden die außen gelegenen Teilchen durch die Anziehung der inneren komprimiert werden, was beide Male zur Komplexbildung und zur Sedimentation führt.

Nach dieser Darstellung kann also die Oberflächenspannung je nach der Natur der sich berührenden Phasen jeden Betrag bis herab zu Null annehmen und hängt somit auch die Eiweißstabilität von solchen Einflüssen in bisher vielleicht ungeahnter Weise ab.

c) Koagulationen an flüssigen Grenzflächen.

Grenzflächen dieser Art sind bei Flaschenbier wohl sehr selten und nur durch Zufälle herbeigeführt. Es sind vor allem Oele, welche

mit dem Biere in Berührung kommen können, die durch Abtropfen von Maschinenlagern oder durch Böswilligkeit in die Flaschen kommen konnten.

K. Winkelblech[1] hat gezeigt, daß man die Bierkolloide (Eiweiß usw.) mit Benzin, Benzol, Chloroform usw. ausschütteln kann. Die Methode beruht darauf, daß man Bier mit nicht mischbaren Flüssigkeiten in Berührung bringt, wodurch einmal die Oberflächenspannung herabgesetzt und die Viskosität an der Grenzfläche erhöht wird — Bedingungen, die zur Koagulation führen müssen.

Der koagulierende Einfluß genannter Stoffe auf Bierkolloide, vor allem Eiweiß, ist schon früh bekannt gewesen und wurde auch bei Bieranalysen verwertet[2].

F. Emslander[3] hat darauf hingewiesen, daß die Bierkolloide auf Oel eine stark emulgierende Wirkung ausüben, wobei dieselben koaguliert werden und das Bier sich entfärbt. Ein solcher Vorgang hat selbstverständlich immer Trübungen im Gefolge.

Diese Ergebnisse sollen nur erwähnt werden, um vorkommenden Falles für die dann auftretenden Erscheinungen eine Erklärung zu haben.

Wie man sich das Gehen von Teilchen in die Oberfläche vorzustellen hat, dafür ist die Erscheinung des Wassertropfens, der in den Staub fällt, das beste Beispiel. Hier sieht man, mit welcher Intensität die Oberfläche des Wassertropfens sich mit Staubteilchen belädt; ja, man kann sogar beobachten, wenn man das Wasserkügelchen durch Blasen am Boden hinrollt, wie es den Staub aufliest.

Aehnliche Einflüsse wurden schon frühzeitig von Hüber, Chevreul gefunden, indem die Genannten feststellten, daß Terpentinöl, Petroleum usw. in sehr geringen Mengen dem Keimprozeß hinderlich sind[4].

Damit verlassen wir den Bereich der Oberflächeneinflüsse und betreten ein Gebiet, in dem speziell chemische Agenzien wirken.

B. Chemische Einwirkungen.

Schon frühzeitig wurde erkannt, daß Säuren, gewisse Salze und Hopfen auf die Haltbarkeit des Bieres einen großen Einfluß haben und deshalb auch das Wasser als Hauptfaktor bei der Bierbereitung stets betrachtet. Eine zusammenfassende Erklärung dieser chemischen

[1]) Koll.-Zeitschr. 1, 216 (1906).
[2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1880, 192, und J. C. Lintner, ibid. 1890, 472.
[3]) Der Nährwert des Bieres; Allgem. Brauer- und Hopfenzeitung 1910, 201.
[4]) J. C. Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei (Braunschweig 1877), 169.

Einwirkungen aber ist noch nicht versucht worden. Seit M. E. Grimaux [1]) wissen wir, daß, wenn man zu verdünnten Albuminlösungen kleine Mengen Salze, Gips, Kochsalz, Bittersalz, Chlorammonium usw., hinzufügt, so wirken sie in der Hitze koagulierend. M. E. Grimaux hat aber auch schon erkannt, daß Eiweiß bereits koaguliert sein kann — er nannte es modifiziertes Eiweiß — ehe es durch Salze, Säuren oder durch die Wirkung von Gasblasen zu sichtbaren Suspensionen zusammentritt. Man hat auch die Salzwirkung weniger als koagulierendes Mittel angesprochen, sondern Trübungen vielmehr der Wirkung von Mikroorganismen zugeschrieben, deren Gedeihen durch Salze im Bier Vorschub geleistet wurde.

So erwähnt J. C. Lintner sen.[2]), daß mit Abnahme des Säuregehaltes eines Bieres die Disposition zur Mykodermabildung in demselben zunehme. Auch sei ein Wasserzusatz bei Bieren mit Disposition zur Mykodermabildung sehr gefährlich.

Derselbe hat schon früher[3]) darauf hingewiesen, daß mit schwefelsaurem Ammonium Eiweißstoffe aus dem Bier gefällt werden, daß aus dem mehr oder minder dichten Aggregatzustande der Ausscheidung, Schlüsse auf die Haltbarkeit und Exportfähigkeit des Bieres gezogen werden können derart, daß in guten und haltbaren Bieren der Niederschlag sich rasch und kompakt zu Boden setzt, während bei zweifelhaften Bieren eine Trübung selbst jahrelang anhält. Die Fällung im Biere enthalte außerdem noch die Bitterstoffe desselben, auch sei die Wirkung des schwefelsauren Ammoniums dem bekannten Aussalzen der Seife sehr ähnlich.

H. Freundlich und F. Emslander[4]) haben festgestellt, daß Bier, durch welches der elektrische Strom gegangen ist, sehr für Infektionen disponiert sei, gleichzeitig aber auch festgelegt, daß die Richtung, in der die Kolloide des Bieres wandern, d. h. die Konvektionsrichtung für eine Reihe von Erscheinungen, speziell für die Fällbarkeit durch Elektrolyte, maßgebend ist und daß, da die Bierkolloide positiv geladen sind, die Kohlensäure wie alle Säuren das Ausflocken hintanhält, daß in der Erhaltung und bis zu gewissem Grade durch Vermehrung der Kohlensäure, z. B. durch Dauerspundung, ein sehr wertvolles Mittel

1) Compt. rend. 98, 1336 (1884).
2) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1878, 219.
3) Ibid. 1876, 220.
4) Loc. cit.

gelegen ist, die Qualität des Bieres wenigstens ständig auf gleicher Höhe zu erhalten, in den meisten Fällen sogar wesentlich zu verbessern.

Die Elektrolyse des Bieres, wobei die Erscheinung der Kataphorese auftritt, bildet demnach das Fundament aller weiteren Erörterungen über Koagulationen und soll deshalb ausführlicher behandelt werden.

Die hier einschlägigen Erstlingsversuche von H. Freundlich und F. Emslander wurden mit einer einfachen Vorrichtung nach Fig. 2 ausgeführt: Es ist eine ca. 3 cm weite Glasröhre mit Füllöffnung in der Mitte und zwei eingeschmolzenen Platinelektroden, die dann an die elektrische Leitung von 110 oder 220 Volt Spannung (Gleichstrom) angeschlossen werden.

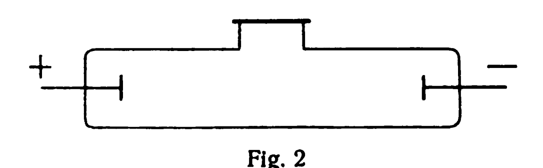


Fig. 2

Beim Durchgang des elektrischen Stromes treten dunkle Flocken an der Kathode (Minus-Pol) auf und nach einer halben Stunde haben sich dort dicke flockige Massen abgesetzt, während die Anode auch nach fünfstündiger Elektrolyse völlig blank blieb. Die flockigen Massen waren stark gefärbt, und nach 1½ Stunden war schon deutlich eine entschiedene Aufhellung an der Anodenseite, eine Vertiefung der Farbe an der Kathodenseite zu bemerken. Der Schaum an der Kathode war gelblich, sehr klebrig, kleinblasig und beständig, an der Anode rein weiß und wenig haltbar, der indirekte Beweis für die Wanderung der Kolloide nach der Kathode.

Wie entsteht nun diese Wanderung der Kolloide im elektrischen Stromgefälle nach der Kathode, wie die Koagulation dortselbst?

Bei jeder elektrolytischen Zersetzung scheidet sich der elektropositive Bestandteil an der Kathode ab. Zu diesen elektropositiven Bestandteilen gehören nun alle Metalle und auch der Wasserstoff, z. B. in der Milchsäure $CH_3CHOHCOOH$ ist Wasserstoff $H^{\cdot}$ das Kation und der Rest $(CH_3CHOHCOO)'$ das Anion, ebenso ist bei Kohlensäure $H_2CO_3 — H^{\cdot}$ das Kation, $(HCO_3)'$ das Anion; bei Kaliumbisulfat $KHSO_4$ ist $K^{\cdot}$ das Kation, $(HSO_4)'$ das Anion.

Demgemäß müssen, um die elektrische Wanderung in dem besprochenen Sinne zu ermöglichen, die Kolloide mit Metallen oder

Wasserstoff in irgendeine Verbindung treten, und dies ist wie H. Freundlich gezeigt hat, der Fall, indem das Kation der Säuren von den Eiweißstoffen des Bieres an ihren Oberflächen „adsorbiert" wird, so daß um die Kolloide eine Art Hülle sich legt, welche dann auch den Anziehungskräften der Eiweißteilchen untereinander (infolge gleichsinniger Ladung) widersteht und daher das Zusammenflocken zu größeren Komplexen infolge gegenseitiger Abstoßung verhindert.

So entstehen im Biere an der Grenzfläche Eiweiß—Lösungsmittel (Wasser—Alkohol) Potentialdifferenzen (Potentialspannung), indem die Eiweißteilchen durch Adsorption der Kationen eine höhere positive Ladung erhalten, während durch die Anionen der Säure das Lösungsmittel negativ aufgeladen wird.

Da die Ladungen der Eiweißteilchen alle positiv, also einander gleichsinnig sind, so muß daraus eine gegenseitig abstoßende, d. h. dem vereinigenden Bestreben der Schwerkraft entgegenwirkende und daher die Suspendierung begünstigende Wirkung der Teilchen entstehen; dies gibt die Erklärung dafür ab, daß Säuren in festgelegter Konzentration im Biere stabilisierend auf die Eiweißstoffe wirken und damit veredelnd auf den Geschmack desselben. So wird auch der bekannte Ausspruch J. C. Lintner's[1]) verständlich, daß ein gewisser Säuregrad im Biere geboten ist, nicht nur wenn es munden soll, sondern auch wegen dessen Haltbarkeit.

Darin liegt aber auch die stärkste Stütze für die Untersuchungen von R. Wahl[2]), aus denen hervorgeht, daß zur Beseitigung der Kälteempfindlichkeit der Biere nicht auf geringen Eiweißgehalt hinzuarbeiten sei, denn ein höherer Eiweißgehalt bedinge auch höhere Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit. Ganz mit Recht vertritt daher auch R. Wahl den Standpunkt, daß den eiweißreichen Gersten der Vorzug gebühre. Sache des Brauers ist es dann, das Eiweiß zu lösen und damit zu stabilisieren. Wir dürfen unter keinen Umständen zugeben, daß durch höhere Ausbeuten aus eiweißarmen Gersten qualitätsmindere Biere erzeugt werden, denn damit graben wir uns, langsam zwar, aber sicher, unser eigenes Grab.

Die Tatsache nun, daß bei der kataphoretischen Wanderung oder Konvektion die Eiweißteilchen (und alle anderen Bierkolloide) nach der Kathode wandern, beweist, daß dieselben eine dem negativen Pole entgegengesetzte Ladung tragen müssen, denn nur ungleichnamige Elektrizitäten ziehen sich an nach dem Schema $\oplus + \ominus = (+-)$, so

1) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1876, 219.

2) American Brewers Review 1904, 1. Aug.

daß ein neutraler (isoelektrischer) Komplex entsteht, und die Befunde von S. E. Linder und H. Picton, daß das Koagulum stets das entgegengesetzte Ion eingeschlossen enthält, sprechen direkt für diese Anschauung; oder um mit W. B. Hardy zu sprechen, die Kolloide verdanken ihre Stabilität ihrer elektrischen Ladung, und die Stabilität geht verloren, wenn man die elektrische Ladung entfernt.

Deshalb gerinnt auch, wie Wo. Pauli nachgewiesen hat, ein durch wochenlange Dialyse von allen Elektrolyten gereinigtes Eiweiß beim Erhitzen vollständig. Aber auch in Fällen, wo durch gerinnungshemmende Einflüsse, wie Säuren und Schutzkolloide, die Gerinnung unterdrückt wird, verwandelt sich das Eiweiß in eine Modifikation, die wir nach Wo. Pauli denaturiertes Eiweiß nennen. (Denaturierung = Herabsetzung des Quellungszustandes.) Es unterscheidet sich vom natürlichen emulsoiden Eiweiß dadurch, daß es durch Neutralsalze in geringer Konzentration sowie durch Spuren von Basen ausgeflockt wird und verhält sich daher im Gegensatz zum emulsoiden Eiweiß wie ein Suspensionskolloid.

Diese Untersuchungen haben den sehr wertvollen Beweis erbracht, daß Säuren usw. die Gerinnung selbst nicht verhindern, sondern nur das Zusammentreten des denaturierten Eiweißes zu größeren sichtbaren Flocken. Der Hitzegerinnung völlig analog ist das Verhalten der Elektrolyte beim Fällen des elektrolytfreien oder sonst ungeschützten Eiweißsoles durch Alkohol, weshalb auch schon Versuche unternommen wurden, die Alkoholfällung zu einer quantitativen Methode auszuarbeiten, wobei die Niederschläge gewogen würden und so miteinander verglichen werden könnten[1]); bisher begnügte man sich damit, aus Farbe und Form der Präzipitate vergleichende Urteile zu fällen (vgl. J. C. Lintner, loc. cit.).

Durch die Neutralisation der negativen Elektrizität an der Kathode mit der positiven der Eiweißteilchen wird also diesen letzteren die Ladung entzogen, und es geht damit selbstverständlich auch die vorherbestandene Spannungsdifferenz zurück, die abstoßende, d. h. trennende Wirkung der gleichnamig geladenen Eiweißteilchen hört auf, und diese können sich nun ungehindert einander nähern, kleben infolgedessen zusammen und Koagulation tritt ein.

Hieraus leitet sich die Definition des Koagulationsvorganges nach H. Freundlich folgendermaßen ab:

---

[1]) Wo. Pauli, Kolloidchem. Studien am Eiweiß (Dresden 1908).

Die Koagulation tritt ein durch Adsorption eines der Ladung des Eiweißteilchens entgegengesetzt geladenen Ions, d. i. das Anion einer Base oder eines Neutralsalzes.

Das Anion verdrängt dabei das zuerst adsorbierte stabilisierende Kation aus der Oberfläche des Eiweißteilchens und hebt damit die Potentialdifferenz gegen die Lösung auf, so daß dadurch die Teilchen ungehindert sich einander nähern können, was den weiteren Verlauf des Aneinanderklebens unter Sedimentation bewirkt.

Die Umstände, welche das Ausscheiden von Eiweiß aus dem Biere bestimmen, sind in der Hauptsache damit klargelegt. Es sind dies die Reaktion und der Gehalt an alkalischen resp. neutralen Salzen. Gehalt und Reaktion an Salzen sind somit ausschlaggebend für Trübungen und Bodensätze im fertigen Flaschenbier.

Damit tritt auch die Frage heran, welches sind diese Salze, und wie kommen sie ins Bier?

Nachdem jeder künstliche Zusatz beim Brauprozeß wie zum fertigen Biere sich von selbst verbietet, so können fällende Salze nur durch das Wasser, durch die Alkalinität des Flaschenglases oder aber durch mangelhaftes Entfernen von Desinfektionsmitteln ins Bier gelangen.

Als hauptsächlichste Salze des Wassers kommen in Betracht:

a) Alkalische Salze

		Kation	Anion
Natriumbikarbonat . .	$NaHCO_3$	$Na^{\cdot}$	$(HCO_3)'$
Natronlauge	$NaOH$	$Na^{\cdot}$	$(OH)'$
Kalziumkarbonat . . .	$CaCO_3$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$(CO_3)''$
Magnesiumkarbonat . .	$MgCO_3$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$(CO_3)''$
Kalziumhydroxyd . .	$Ca(OH)_2$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$(OH)_2''$

b) Neutrale Salze

Natriumnitrit	$NaNO_2$	$Na^{\cdot}$	$(NO_2)'$
Natriumnitrat	$NaNO_3$	$Na^{\cdot}$	$(NO_3)'$
Natriumchlorid . . .	$NaCl$	$Na^{\cdot}$	Cl'
Magnesiumsulfat . . .	$MgSO_4$	$Mg^{\cdot\cdot}$	$(SO_4)''$

Da lediglich die Anionen der Salze wirksam sind, welche bei Mengengleichheit und Gleichheit der Wertigkeit ihrer Ionen in erster Ordnung ganz gleich stark fällen, so gilt der Fällungswert eines Salzes immer auch für alle anderen Salze gleicher Art.

Es wurde nun Bier mit obigen Salzen versetzt, und zwar mit 0,2, 0,02 und 0,002 Proz., und dann kurz pasteurisiert. Hierbei ergaben sich folgende Resultate:

Tabelle I

	Nach dem Pasteurisieren			Bodensatz nach 35 Tagen			Helligkeitsgrade nach 35 Tagen		
a) Alkalische Salze	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Natriumbikarbonat .	trüb			sehr stark	stark	wenig	8,5	6,5	9
Natriumkarbonat. .				wenig	Spuren	Spuren	6	7	8
Natronlauge . . .				stark	stark	wenig	7	7,5	7,5
Kalziumhydroxyd*)	sehr trüb	trüb		ungemein viel	ungemein viel	sehr stark	8,5	12,5	8
b) Neutrale Salze									
Natriumnitrit . . .	trüb			wenig	wenig	Spuren	4,5	5	5,5
Natriumnitrat. . .				Spuren (sehr dunkel)	Spuren (dunkel)	Spuren	6	5	5
Natriumchlorid . .				Spuren	Spuren	Spuren	4	4,5	5,5
Magnesiumsulfat**)				sehr stark	wenig	wenig	10	8	8,5
Bier								2	

(*) Zeigte nach 14 Tagen, **) nach 20 Tagen deutliche Mikroderma-infektion.)

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, war der Bodensatz nach 35 Tagen zwar meistens nicht bedeutend, ebenso stand die Angelegenheit bezüglich der eingetretenen Trübung. Dies darf nun durchaus nicht als eine Schwäche der Theorie aufgefaßt werden; denn das Gegenteil ist der Fall; die geringere Augenfälligkeit der Ergebnisse ist aus der Versuchsart zu erklären; diese wurde absichtlich so eingerichtet, daß möglichst alle anderen entschieden verstärkend wirkenden Faktoren (wie Schütteln oder Gasblasen) ausgeschlossen blieben, um in größter Reinheit darzutun, inwieweit Ionen (negative) für sich allein schon die Eiweißfällung verursachen. Betrachtet man unter dieser Voraussetzung die Tabelle in Rubrik 3 „Helligkeitsgrade“, so zeigen die Resultate ganz unzweideutig die Aktivität besonders des $(HCO_3)'$-, des $(CO_3)''$- und des $(OH)_2''$-Ions oder die nachteilig beeinflussende Kraft von Bikarbonat, Karbonat und Hydroxyl (in den beiden Wertigkeiten). Ebenso markant tritt die Wirkung beim $(SO_4)''$-Ion in die Erscheinung, was auch die Praxis längst erkannt und berücksichtigt hat, weil ja Kalk- und Gipswässer nicht selten sind. Wenn andererseits die Differenz in den Helligkeitsgraden bei den Ionen Cl', $(NO_2)'$ und $(NO_3)'$ als

nicht so groß sich erweist, so zeigt dies, daß tatsächlich Chloride, Nitrite und Nitrate bei der Koagulation der Bierkolloide in erheblich geringerem Maße beteiligt sind, vor allem weil das Brauwasser doch beinahe nie einen maßgebenden Prozentgehalt an derartigen Salzen aufzuweisen vermag (und auch das Bier, das zu diesen Versuchen verwandt wurde, aus einem Wasser hergestellt war, das eben fast keine solchen Salze enthielt).

Salze können nur entweder durch direkten Wasserzusatz zum Bier, durch Rückstände aus den Rohrleitungen, durch schlechtes Flaschenglas oder aber durch das Imbibitionswasser der Filtermasse ins Bier kommen, und alle diese Möglichkeiten sind allein nicht geeignet, Trübungen oder Bodensätze erheblichen Umfanges zu verursachen.

Diese Ergebnisse stehen mit den Feststellungen anderer etwas in Widerspruch, der dahin zu klären ist, daß derartige Studien meist nur mit reinen Eiweißlösungen angestellt wurden, wogegen beim Biere noch Körper wie Dextrine und andere ins Gewicht fallen.

Ein Zusatz von alkalischen oder neutralen Salzen bei der Bereitung des Bieres ist nur praktisch äußerst schwer zu vermeiden, doch kann ein solcher Zusatz kompensiert werden durch möglichstes Hinarbeiten auf einen optimalen Säuregrad oder, was ja dasselbe ist, auf eine optimale H'-Ionenkonzentration; denn, wie schon erwähnt, H'-Ionen wirken schützend bei einer genau bestimmten Menge im ccm. Einen ebenso nicht zu unterschätzenden Schutz üben auch Hopfenharze auf die Bierkolloide aus, wovon im weiteren Teile der Arbeit berichtet werden soll.

Die Schutzwirkung der Säure oder der H'-Ionen, auch Stabilisierung genannt, ist begründet in der Zerteilung, d. h. Auflösung, und der damit Hand in Hand gehenden Quellung der Eiweißmaterie. Dies ist auch der Grund, weshalb in der ganzen Brauerei auf gute Lösung hingearbeitet wird, in der Mälzerei, im Sudhaus und im Keller, überall ist Lösung, Bruch und Klarheit das Erkennungszeichen guter Arbeit, denn nur aus gut gelösten Malzen und klaren Würzen resultieren haltbare Biere. Der Parallelismus von Quellung, Lösung und Stabilisierung und damit das Lösungsgesetz lassen sich denn auch graphisch darstellen.

Die wissenschaftliche Station für Brauerei[1]) hat Maischversuche mit je 50 g desselben Malzes angestellt und zum Maischwasser Milchsäure zugesetzt. Dadurch entstanden folgende Resultate:

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1880, 637.

Tabelle II

	Milchsäure pro 50 g Malz (lufttrocken) g	Eiweißstoffe (N × 6,25)	Extrakt
I. Helles Malz 92,08 Proz. Trockensubstanz	0,0	2,39	75,49
	0,058	2,54	75,95
	0,18	2,81	76,32
	0,296	3,11	76,32
II. Dunkles Malz 95,55 Proz. Trockensubstanz	0,0	3,61	70,76
	0,032	3,71	70,89
	0,066	3,72	71,21
	0,24	3,86	71,29
	0,4	3,78	69,79
	0,6	3,74	67,49
III. Helles Malz 89 Proz. Trockensubstanz	0,0	4,89	81,1
	0,032	4,76	81,1
	0,066	5,28	81,31
	0,24	5,49	83,36
	0,4	4,88	77,05
	0,6	4,61	73,38

Diese Zahlen, besonders aber die graphische Darstellung obiger Resultate zeigen ganz deutlich, daß zur Lösung von Eiweiß sowohl, wie auch anderer Extraktbestandteile, Säure notwendig ist, und daß es z. B. nicht richtig sein kann, die Ergiebigkeit einer Gerste nach ihrem Eiweißgehalt allein zu beurteilen, da ein solcher Beurteilungsmodus den Lösungsfaktor Säure — den wichtigsten Katalysator der Brauerei — gar nicht berücksichtigt.

Quellung und Entquellung eines Kolloids werden eben durch dieselben Faktoren je nach ihren Mengenverhältnissen, ihrer Konzentration im Medium hervorgerufen.

J. Fries[1]) hat gleich verschiedenen andern versucht, den Nachweis zu erbringen, daß mit steigendem Eiweißgehalt der Gersten der Extraktgehalt des daraus erzeugten Malzes sinke und diese Theorie an graphischen Darstellungen demonstriert. Die Extraktlinien nun zeigen vielfach solche Unregelmäßigkeiten, mitunter extrem das Gegenteil der theoretischen Erwartungen, daß man daraus unmöglich eine Gesetzmäßigkeit ableiten kann. Die von J. Fries als Ursache der

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1909, 500.

abnormen Erscheinungen gegebenen Erklärungen müssen mangels des Beweises nur als Vermutungen bezeichnet werden, speziell auch deshalb, weil der Lösungsfaktor „Säure“ keinerlei Beachtung in diesen Studien gefunden hat.

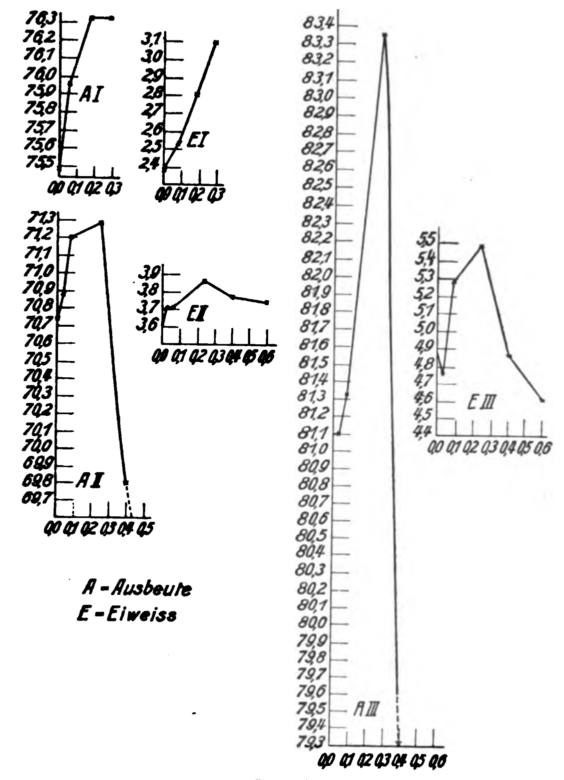


Fig. 3

E. Moufang[1]) ist zu den gleichen Ergebnissen gelangt und hat die Lösung durch Salze graphisch dargestellt:

Man kann aus dieser Darstellung gut erkennen, welche Salze die Ausbeute erhöhen und welche sie erniedrigen. Man wird aber auch aus der Tabelle wiederum ersehen, daß für Milchsäure die Lösefähigkeit bis zu einem gewissen Grade ansteigt, um dann wieder abzufallen.

Ein weiterer Beleg dafür, daß Säure in geeigneter Konzentration eine eminente Bedeutung bei der Bierbereitung hat, ist vor allem die Tatsache, daß ionisches Eiweiß, d. h. durch Säure elektropositiv geladenes Eiweiß (wie es im Biere nach oben angegebenem Versuche

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1908, 201.

von H. Freundlich und F. Emslander tatsächlich vorhanden ist) nach Wo. Pauli eine weitgehende Hydration oder Fähigkeit, Wasser zu binden, aufweist; durch diesen Quellungsvorgang nimmt nämlich die Größe der gelösten Eiweißteilchen erheblich zu, und zugleich bleibt bei

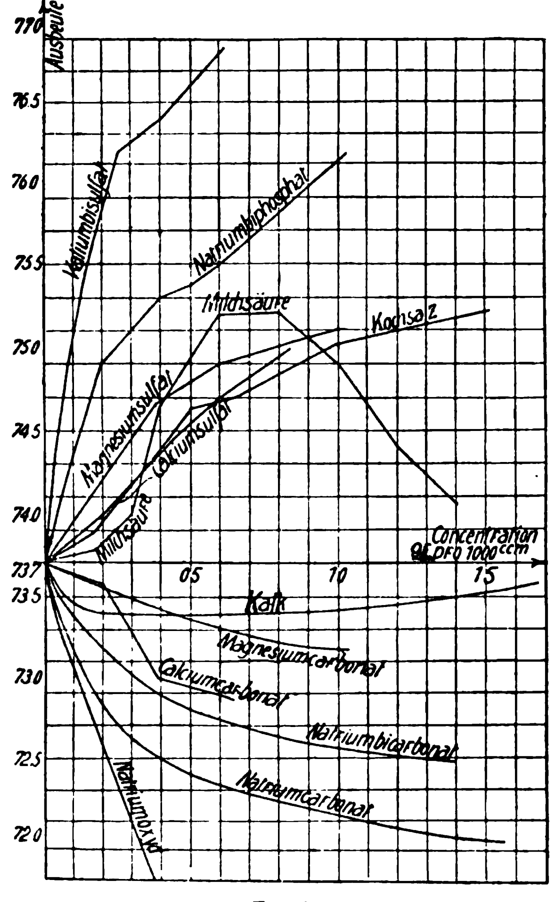


Fig. 4

dieser Art von Wasserbindung in Form des Hydrats der feste gallertartige Zustand von Eiweiß erhalten, ein Umstand, der sich im Geschmack als etwas Kerniges, Vollmundiges bestens dokumentiert. Hand in Hand mit diesem Quellungsvorgang geht eine Steigerung des Schutzes vor Wasser entziehenden Maßnahmen, wie Alkoholfällung und auch Koagulation durch Hitze und dergleichen. Darum strebt auch die Praxis dahin, beim Weichen der Gerste kaltes, oft gewechseltes Wasser zu verwenden, weil das kalte Wasser mehr H_2CO_3 als Hydrat ge-

bunden enthält als warmes und andererseits durch Wechseln des Wassers die Kohlensäure, welche zur Neutralisation von verschiedenen alkalischen Bestandteilen im Wasser und Gerstenkorn eventuell aufgebraucht wurde, aufs neue zugeführt wird, und so zur Lösung des Albumins dienen kann.

Auch wird jetzt der Wert einer Studie von A. Kukla[1]) völlig faßbar, aus der hervorgeht, daß eine Ansäuerung des Weichwassers mit Schwefelsäure (höchstens 0,05 ccm 0,1 normalen Aetznatrons soll hier zur Neutralisation dienen) die Weichdauer bis um 20 Stunden beschleunigt, das Wachstum auf der Tenne regelmäßiger und rascher wird, die erzielten Malze besser gelöst werden und außerdem die Schimmelbildung im Haufen vollständig verhindert wird.

Ich habe erwähnt, daß dem durch Säure ionisierten Eiweiß die Eigenschaft der molekularen Wasseranziehung in höchstem Grade eigen ist, daß Säure den Quellungsprozeß und das Wachstum der Gerste fördert, wie auch die Lösung des Malzes begünstigt. Es ist ferner eine feststehende Tatsache, daß, da alle Säuren von einer genügenden H-Ionenkonzentration den gleichen Quellungseffekt aufweisen, die H-Ionen als das wirksame quellende Moment angesehen werden müssen. In dem Lichte der von H. Prokter aufgestellten Theorie[2]) betrachtet, kann dies jedoch nur indirekt der Fall sein, insofern die H-Ionenkonzentration das Maß für die Avidität (Affinität von Säuren zu Basen) der Kolloide ist und daher auch für deren Fähigkeit, Salze zu bilden. Hiernach wäre die Quellungsförderung der H-Ionen so zu denken, daß durch deren Eintritt in das basische Kolloid ein saures Salz von großer Hydratation gebildet wird.

Daß mit dem Fortgang der Quellung auch das Wachstum der Gerste gefördert wird, ist allbekannt; daß das H-Ion das beschleunigende Agens ist, wissen wir nun auch, ganz besonders interessant aber wird diese Erkenntnis für uns dadurch, daß bereits H. Davy[3]), A. C. Becquerel[4]) und C. Matteucci[5]) erkannten, daß Samen am negativen Pole schneller keimten als am positiven. Da sich am negativen Pole die H-Ionen abscheiden, so ist deren quellungs- und wachstumfördernder Einfluß hiermit bestätigt.

---

1) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1894, 286.
2) H. Prokter, Kolloidchem. Beihefte 2, 243 (1911).
3) H. Davy, Chimie agricole (Elements of agrikultural chemistry 1813).
4) Ann. Chim. et Phys. 52, 240 (1833).
5) Ibidem 55, 310 (1833).

Auch der günstige Einfluß, den geringe Kohlensäuremengen auf der Tenne üben, wird so erklärlich.

Ebenfalls S. F. Hermstädt[1]) äußerte sich nach dieser Richtung in einem unseren heutigen Anschauungen sehr ähnlichem Sinne.

Bei der Quellung bleibt der räumliche Zusammenhang der Phasen selbst noch gewahrt. Durch Erhöhung der Temperatur, wie besonders durch den Einfluß der Enzyme wird dann dieser Zusammenhang zerstört, und es tritt an Stelle der Quellung kolloide Lösung. Je besser der Quellungsvorgang sich abgespielt hat, je tiefer die Hydratation ins Stärkekorn eingedrungen ist, um so besser die Lösung. Quellung und Lösung stehen sonach in innigstem Abhängigkeitsverhältnis.

Ohne intensive Quellung keine richtige Lösung, die Stoffe bleiben zum großen Teil im Suspensionszustand, sind als solche sehr wenig stabil, ganz besonders aber geschmacklich rauh und infolge ihres geringen Dispersitätsgrades der Kohlensäurebildung nicht förderlich. Unter diesen Gesichtspunkten betrachtet, sind daher auch die Arbeitsmethoden unserer Väter bei Herstellung eines gesunden und beliebten Bieres die allein richtigen. Wir kommen damit aber auch zu der Erkenntnis, weshalb das konsumierende Publikum mit solcher Zähigkeit gegen die Chemie in der Brauerei jederzeit Stellung nimmt.

Die Stabilisierung ist als eine zerteilende Funktion positiver Ionen zu betrachten. Mit der Zerteilung größerer Komplexe aber wächst auch die Möglichkeit der Auflösung und so kommen wir zu dem Ergebnisse, daß eine gute Auflösung den wichtigsten Stabilisationsfaktor darstellt, denn alles, was die Löslichkeit erhöht, pflegt auch die Oberflächenspannung zu erniedrigen. Mit der Erniedrigung der Oberflächenspannung wächst aber, wie aus allem ersichtlich war, die Stabilität.

Die Peptisation durch Kolloide (Enzyme) hat vor kurzem L. Wallerstein, New York, in trefflicher Weise praktisch verwertet. Derselbe hat unterm 20. Juni bezw. 11. Juli a. cr. sieben amerikanische Patente bekommen, welche dahin Schutz suchen, daß durch Zusatz von proteolytischen Enzymen, wie Malzpeptase, Hefepreßsaft, Papain, Bromelin und Pepsin, zum Flaschenbier die in Amerika so gefürchtete Kältetrübung vollkommen beseitigt wird. (In Deutschland sind derartige Hifsmittel gesetzlich verboten.)

---

[1]) Chemische Grundsätze der Kunst Bier zu brauen 2, 40 (Berlin 1826).

Es mag hier erwähnt sein, daß die stabilisierende Wirkung durch enzymatische Aufteilung nicht neu ist. Schon F. Hofmeister[1]) erwähnt, daß die Eiweißkörper unter der Einwirkung des Pankreasfermentes ihre kolloiden Eigenschaften verlieren: sie werden diffundierbar und nicht mehr koagulierbar; sie werden in Peptone umgewandelt. Eine ähnliche Umwandlung erfahren auch die leimgebenden Substanzen (Glutin, der Ref.); sie werden gelöst und die Lösungen verlieren ihre Fähigkeit, in der Kälte zu gelatinieren.

Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, daß schon L. Pasteur erkannt hat, daß besonders günstig zur Erschöpfung und Entfernung fremder Fermente wiederholte Kultur in zehnprozentigem Zuckerwasser sich erweise, dem man eine geringe Menge Weinsäure beifüge; auch eine ganz geringe Menge Karbolsäure gebrauchte L. Pasteur zur Isolierung der Hefe. Eine sehr verdünnte Karbolsäure (100—120 Tropfen einer zehnprozentigen Karbolsäurelösung auf einen Liter) zerstört die Hefe nicht, wohl aber die meisten fremden Fermente. So gereinigte Hefe gab in der Brauerei von Tourtel in Tantoville ein sehr haltbares Bier, während das gleichzeitig mit gewöhnlicher Hefe hergestellté Bier eine sehr geringe Haltbarkeit besaß[2]).

Die saure Reaktion ist also ein wertvoller Faktor zur Verhinderung von Trübungen, zur Hintanhaltung von Infektionen und damit das beste Konservierungsmittel. Zieht man hier in Betracht, daß H. Freundlich und F. Emslander[3]) beobachteten, daß durch Entladungen bei der Kataphorese das Bier zu Infektionen disponiert werde, daß A. Kukla[4]) gefunden hat, wie durch Ansäuern des Weichwassers die Schimmelbildung beim Wachsen der Gerste verhindert werde, daß sich auch im Laufe dieser Arbeit ergeben hat (siehe Tabelle I), daß durch Umladen des Nährmediums mittels Kalziumhydroxyd bzw. Magnesiumsulfat (Kalk- und Gipswässer!) Mikrodermawachstum sich einstellte, so gelangt man zu der Erkenntnis, daß die Mikroorganismen bei saurer Reaktion an irgendeine Substanz (Antitoxin) gebunden sind und durch Aenderung der Reaktion des Mediums die Komponenten frei werden.

Die Empirie beurteilt die Güte der Hefe vor allem nach der hellen Farbe. Und die helle Färbung der Bierkolloide ist nur von

[1]) Fr. Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 299 (1878). Zitiert nach G. v. Bunge, Lehrbuch der physiol. u. patholog. Chemie (Leipzig 1898), 185.

[2]) J. C. Lintner, Lehrbuch der Bierbrauerei (1877), 455.

[3]) Loc. cit.

[4]) Loc. cit.

saurer Reaktion bedingt. Wie man eine Hefe in stark alkalischem Wasser niemals weiß waschen kann, während angesäuertes Wasser eine sehr helle Farbe ergibt, so steht es auch mit den Würzen: mit alkalischen Wässern lassen sich keine typisch hellen Würzen erzielen, und darin auch nicht die gern gesehenen hellfarbigen Hefen. Aus der hellen Farbe hat die Empirie sonach unbewußt auf den Säuregehalt der Würzen geschlossen.

H. Freundlich und F. Emslander[1]) erwähnen, daß wenn man auf ein normal, d. h. mit 0,3 Atmosphären gespundetes Bier einen Kohlensäuredruck von z. B. 1 Atmosphäre setzt, dann zeigt das Bier gar bald Opaleszenz; es bildet sich ein feiner Schleier und schließlich tritt eine intensive Fällung ein, womit auch das Vermögen des Bieres, Schaum zu halten, verschwunden ist.

Dieser Feststellung ist zu entnehmen, daß nur ein ganz bestimmter Säuregehalt oder eine bestimmte H-Ionenkonzentration maßgebend ist.

In Ermangelung eines geeigneten Gasabsorptionsapparates, dann aber auch in der Ueberzeugung, daß das Ergebnis mit anderen Säuren, die beim Biere ebenfalls in Betracht kommen können, sich für den Einfluß von Kohlensäure werde substituieren lassen, wurde Milchsäure und Essigsäure, dann die sauren Salze, Kaliumbisulfat und Dinatriumphosphat, in den Kreis der Beobachtung gezogen. Dieselben wurden ebenfalls in einer Menge von 0,2, 0,02 und 0,002 Proz. zum Biere zugesetzt und dasselbe pasteurisiert.

Es hat sich dann ergeben:

Tabelle III

Säuren und saure Salze	Nach dem Pasteurisieren			Bodensatz nach 35 Tagen			Helligkeitsgrade nach 35 Tagen		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
Milchsäure	trüb			sehr stark	stark	ganz wenig	13	8	8
Essigsäure	trüb			sehr stark	sehr stark	wenig	14	8	7
Kaliumbisulfat				kein (sehr hell)	kein (hell)	kein	12	9	6
Dinatriumphosphat	trüb			wenig	wenig	Spuren	6,5	7	8
gew. Bier								2	

[1]) Loc. cit.

Die Versuche zeigen, daß eine Ueberschreitung des Optimums der H-Ionenkonzentration oder der Säuren von großem Nachteil ist, indem Trübungen nicht nur sehr rasch, sondern speziell auch bei relativ geringem weiteren Säurezusatz schon auftreten. Auffallend ist die außerordentlich entfärbende Wirkung von Kaliumbisulfat, das aber ebenso wie das Dinatriumphosphat nur wenig Bodensatz erzeugt.

Die vorerwähnte Beobachtung, daß Kohlensäure Fällungen erzeugt, ist also nicht auffällig, sondern eine Eigenschaft der Säuren überhaupt, falls sie im Uebermaß auftreten. Da aber bei Flaschenbier andere Säuren als Kohlensäure niemals im Ueberschuß zugegen sein können, so wird es nun die Hauptaufgabe sein, zu erforschen, wo die Grenze der zulässigen Menge ist. Dieselbe hängt in erster Linie von dem Grad der Sättigung bei der Spundung ab, dann aber auch von der Beschaffenheit (Vorgeschichte) der Eiweißkörper selbst. Meßbare Resultate können meines Erachtens nur durch Anwendung elektrischer Meßmethoden gewonnen werden; zur Ausführung derartiger Studien fehlten mir leider die sehr teuren Meßinstrumente.

Es bleibt vorerst nur übrig, darauf nur hinzuweisen, daß durch Probeversuche festgestellt werden kann, welcher Kohlensäuredruck eben noch günstig ist für das jeweilige Bier. Werden dann die Proben pasteurisiert und an einer intensiven Lichtquelle (Bogenlicht, Auerglühlicht usw.) durchleuchtet, dann lassen sich geringfügige Suspensionen sofort feststellen.

Man wird durch diese Methode alsbald zur Ueberzeugung kommen, daß das übermäßige Spunden und Karbonisieren die Hauptschuld an Flaschenbiertrübungen trägt, wie ja auch bekannt ist, daß überspundete Biere stets Opaleszenz zeigen, daß diese Ausscheidungen dann die Filterporen verstopfen und deshalb schwer filtrieren, und daß infolge dieses Eiweißverlustes auch Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit verloren gehen.

Es sei hier auch noch darauf hingewiesen, daß schlechte Kohlensäure, d. h. solche die viel Luft enthält, aus den eingangs erwähnten Gründen (durch Oberflächenwirkung) beim Karbonisieren Koagulationen erzeugt.

Zur Erklärung der Kohlensäurefällung diene folgender Hinweis: Im Biere befindet sich ein Eiweißteilchen A, das von der dissoziierten

H+H

$(B)CO_3$ — + A

Kohlensäure H_2CO_3 die positiven H-Ionen aufgenommen, d. h. adsorbiert hat und wodurch das Eiweißteilchen seine positive Ladung erhält. Im Biere (Lösungsmittel) bleiben die CO_3-Ionen zurück und erteilen diesem eine negative Ladung. Die positiven H-Ionen haben nun das Bestreben — weil ungleichnamige Elektrizitäten sich anziehen — aus der Eiweißoberfläche A zu den negativen CO_3-Ionen sich hinzubewegen (Diffusionsdruck), was aber infolge der Adsorptionskraft der Teilchen A nicht möglich ist. Es besteht sonach von A nach B ein elektrisches Gefälle, das als Spannungsunterschied oder Potentialdifferenz bezeichnet wird.

Fügen wir nun dem Biere weitere H-Ionen in Form von Kohlensäure hinzu, so wird der osmotische Druck der H-Ionen im Biere erhöht, d. h. dieselben haben das Bestreben aus der Flüssigkeit heraus nach der Eiweißoberfläche zu gehen, wodurch dem Diffusionsdruck der H-Ionen in der Eiweißoberfläche eine Gegenwirkung entspringt. Das Resultat ist, daß das Druckgefälle der H-Ionen in der Eiweißoberfläche nach der Flüssigkeit (Bier) hin aufgehoben wird, d. h. daß die bestehende Potentialdifferenz verschwindet.

Durch Aufhebung der Potentialdifferenz aber kommen die Kräfte der Oberflächenspannung wieder voll zur Geltung. Diese suchen die kleinste Oberfläche anzustreben, was auch durch Vereinigung der Eiweißteilchen der Fall ist, und daraus resultieren die Erscheinungen, die wir als Koagulationen bezeichnen.

Die flockende Wirkung der Elektrolyte beruht sonach auf zweierlei Ursachen, welche beide zunächst zu einer Entladung führen: erstens der Adsorption des entgegengesetzt geladenen Ions (H. Freundlich), zweitens in der Zurückdrängung des elektrolytischen Lösungsdruckes (L. Michaelis).

Zur Feststellung des Säuregehaltes in Würze und Bier werden zurzeit wohl ausschließlich Titrationsmethoden angewandt. Hierdurch wird zwar annähernd genau die Säuremenge konstatiert, eine Feststellung, die aber für die Zusammensetzung nur als Statistik Bedeutung hat. Sie stellt den Wert der Dissoziation nicht fest, was allein wertvoll ist, da nur die aktuelle, d. h. wirksame H-Ionenkonzentration ausschlaggebend ist.

Eine aussichtsreiche Methode zur Feststellung der H-Ionenkonzentration hat mein Bruder R. Emslander in Vorschlag gebracht. Es ist das die Methode, aus der in einer gewissen Zeit entwickelten

Stickstoffmenge auf die H-Ionenkonzentration zu schließen. G. Bredig[1]) gibt nämlich an, daß überall, wo die Zuckerinversionsmethode nicht zur Ausführung gelangen kann, die Zersetzung von Diazoessigester durch H-Ionen äußerst zweckdienlich verwendet werden kann, besonders bei amphoteren Elektrolyten, wozu ja auch Eiweiß gehört. Eiweiß hat nämlich als amphoterer Elektrolyt die Formel $R\langle{}^{NH_2}_{COOH}$; es dissoziiert, wie Wo. Pauli angibt, in reinem Zustande nur minimal, besteht also zum größten Teile aus elektrisch-neutralen Partikeln, dagegen bildet es mit Säure reichlich elektropositive Ionen.

Zu dem Gedanken über die Unzulänglichkeit unserer üblichen Aziditätsbestimmung durch Titration wurde ich geführt, als ich bei Leitfähigkeits- respektive elektrischen Widerstandsbestimmungen am Läuterbottich (Würzen) Feststellungen machen konnte (siehe Nachtrag), welche mit Sicherheit noch das Vorhandensein von geringen Säuremengen anzeigten, während die Titrationsmethode längst schon Neutralität ergab.

Diese Beobachtungen wurden dann durch eine private Mitteilung, welche ich Herrn A. Reichard verdanke, gefestigt. A. Reichard fand durch Adsorptionsfärbung mittels einer sogenannten panoptischen Farbstoffmischung aus basischen und sauren Anilinfarben (Triazidlösung), daß in Nachwürzen Opaleszenzen eintreten, deren Färbung auf das Vorhandensein von Suspensoiden saurer Natur schließen lassen, obwohl durch die übliche Titration nur mehr schwache Spuren oder überhaupt keine Säure mehr mit Sicherheit nachweisbar war. Ein Teil dieser sauer reagierenden Kolloide ließ sich durch Chloroform zur Koagulation und Ausscheidung bringen, wobei das Koagulum die charakteristische Färbung trägt.

(Diese Methode zeigt sonach die Anwesenheit von Suspensionen an und gleichzeitig, daß von diesen Suspensionen Säuren adsorbiert werden, welche im Laufe der Zeit in das Lösungsmittel herausdiffundieren, wo sie dann auch durch Titration jedenfalls wieder feststellbar werden.)

Das Biereiweiß wird aber nicht nur von Säuren in gegebener Konzentration geschützt, einen noch erheblicheren Einfluß als Schutzkolloide üben die Hopfenharze.

Bekannt ist, daß die Fette des Zellinhaltes auf die Wasserverteilung in der Zelle einen Einfluß ausüben, und zwar deshalb, weil

[1]) Biochem. Zeitschr. (Berlin) 6, 283 (1907).

[2]) Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. 5, 241 (1910).



möglicherweise die anderen Kolloide mit ihnen Adsorptionsverbindungen bilden, zum Teil weil sie ein Lösungsmittel für andere Kolloide darstellen. Auf diese Weise können sie sich an der Bildung von Suspensionskolloiden mit geringem Quellungszustand beteiligen und setzen dabei den Quellungszustand jenes Kolloides, das sie aufnehmen, herab. Die letztere Tatsache ist aus den Erscheinungen beim Filtrieren des Kühlgelägers wohl bekannt. Ich beurteile dementsprechend die Qualität der Würze nach folgendem Befunde: Schlechte Filtration entspricht schlechter Lösung und umgekehrt. Ganz besonderen Einfluß aber übt hier die Qualität des Hopfens derart, daß alter Hopfen oder solcher aus leichten Lagen in der Filtrationsbeschleunigung weit hinter neuem oder schwerem Hopfen zurücksteht. Die Filtrationsgeschwindigkeit wird aber vor allem durch die Hopfenharze reguliert, indem die Hopfenharze die Eiweißstoffe der Würze einhüllen, den Quellungszustand herabsetzen, die Reibung im Filter vermindern, die Vereinigung zu größeren Komplexen verhindern und dadurch die Filtration fördern.

In ähnlichem Sinne äußert sich bereits J. Serviere[1]), wenn er schreibt, daß das Hopfenharz die Teilchen der Würze umhülle und wie früher erwähnt, daß die Haltbarkeit des Porter respektive das Bittere desselben, von der starken Hopfengabe abhängen, und A. Reichard[2]), daß das Hopfenharz die Zusammenballung der Glutinteilchen zu größeren Komplexen verhindere und dadurch die Schaumbildung befördere.

Das Hopfenharz ist demgemäß ein außerordentlich wichtiges Schutzkolloid.

Dies wurde auch durch Versuche von L. Briant und C. S. Meacham[3]) einwandfrei erwiesen: Die Versuchssude, welche angestellt wurden, um die konservierende Kraft von englischem und bayerischem Hopfen kennen zu lernen, ergaben, daß letzterer zwei- bis viermal konservierender wirkte als der englische. Verfasser glaubten erst, die konservierende Wirkung des Hopfens wachse mit dessen Azidität; doch konnte die Analyse diese Meinung nicht festigen, da sich wenig Unterschied im Säuregrad ergab.

Es wurden nun eine Anzahl Proben auf ihren Harzgehalt untersucht, und es ergab sich folgendes:

---

1) Loc. cit. 173

2) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1892, 391.

3) Trans. Inst. Brew. 7, 4 (1894), zit. nach Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1894, 262.



Die englischen Hopfen sind nicht nur ärmer an Gesamtharz, sie enthalten auch geringere Mengen von öligem Weichharz als andere Hopfen, wie aus nachfolgenden Zahlen hervorgeht:

Herkunftsland	Weichharze	Hartharze	Gesamtharze
England . .	7,6 — 10,1	4,25 — 6,18	12,72 — 14,9
Kalifornien .	10,7	6,9	18,6
Amerika . .	13,2	6,1	19,3
Burgund . .	12,3	8,5	20,8
Bayern . . .	12,1	10,3	22,4

Die konservierende Kraft des Hopfens entsprechend seinem Gehalte an Harzen ist klar ersichtlich.

Ich habe aber weiter gefunden, daß auch die Kochdauer einen erheblichen Einfluß ausübt, und zwar gehen meine Befunde dahin, daß Harze, die mit Alkoholäther ausgezogen wurden, nicht oder kaum merklich konservierend wirken. Ein Aehnliches für die Schaumbildung wurde von A. Reichard (loc. cit.) gefunden; werden die Harze bei 190° C längere Zeit erhitzt, dann verlieren sie nicht nur ihre Fähigkeit zu kristallisieren, sondern sie werden auch befähigt, Eiweißstoffe gegen koagulierende Einflüsse zu schützen, und dies um so mehr, je länger das Erhitzen gedauert hat.

Das verschiedene Verhalten des Alkoholäther- und des gekochten wässerigen Hopfenauszuges als Stabilisator spricht auch für eine Emulsions- und nicht für die Säurewirkung.

Die Erklärung für die Schutzwirkung der Hopfenharze können wir also zusammenfassen:

Das Eiweiß wird von einer ölartigen Schicht umgeben, welchem dann die Eigenschaften von Emulsionskolloiden (siehe diese) zukommt.

Man braucht deshalb zur Fällung von „geschütztem Eiweiß" (auch wenn es bereits denaturiert oder modifiziert ist), d. h. von Suspensionseiweiß, das durch Harzumhüllung zum Emulsoid geworden ist, sehr erheblich mehr von den Elektrolyten als für reines Eiweiß; auch die Fällungsdauer ist länger, und darin liegt die Schwierigkeit, eine Gesetzmäßigkeit für die Fällungsvorgänge beim Bier zu finden, solange wir keine Methode besitzen, welche uns den Grad des Schutzes angibt, der sie zeigt, in welcher Menge und Verteilung die Hopfenharze im Biere sich vorfinden.

Immerhin aber wird damit jetzt verständlich, warum in den Absätzen so häufig Hopfenharze gefunden werden, was dann zur Bezeichnung der sogenannten Harztrübung geführt hat.

Ein Analogon zu den organischen Koagulationen findet sich bei Kristallisationsprozessen: Reine übersättigte Salzlösungen kristallisieren sehr leicht, wird aber Gelatine zur Lösung zugesetzt, dann wird der Kristallisationsvorgang unterbunden, die Gelatine hindert das Zusammentreten der Salzmoleküle zu größeren Komplexen.

Jerome Alexander[1]) gibt auf dieser Grundlage eine praktische Anregung, indem er den Vorschlag macht, zur Verhütung von Kesselsteinbildung dem Wasser Gummi, Dextrin, Kartoffel, Schierlingextrakt usw. zuzusetzen, wodurch der eventuell ausfallende Niederschlag in äußerst fein kristallinem Zustand erhalten wird, so daß bis zu einem Grade Kesselsteinbildung direkt verhindert wird.

Machen wir uns diese Anschauungsweise von Kristallisation und Koagulation zu eigen, so gewinnen wir daraus ein Bild, das uns in einfachster Weise den Koagulationsvorgang mit seinen Begleiterscheinungen vor Augen führt.

Nach obigen Ausführungen kommen wir zu dem Ergebnis, daß Hopfenharze wohl ein außerordentlich wichtiges Vorbeugungsmittel für Trübungen im Biere sind, indem sie die Eiweißstoffe usw. gegen koagulierende Angriffe aller Art schützen. Es darf dabei aber nicht übersehen werden, daß die Hopfenharze sowie die Bitterstoffe saurer Natur sind und daß nach einem Befunde R. Zsigmondy's[2]) Schutzkolloide, welche die gleiche elektrische Ladung tragen, wie die zu schützenden Teilchen, sehr weitgehenden Schutz ausüben.

Damit sind auch die Faktoren erörtert, welche die mißlichen Eiweißausscheidungen im Biere bedingen. Trotz der weitausgreifenden Erörterungen, welche ich zum besseren Verständnis der Eiweißfrage überhaupt für geboten erachtete, ist noch manche Lücke offen geblieben, einmal weil mir die eigene praktische Tätigkeit zu wenig Zeit zu derartigen Studien übrig ließ, dann aber auch weil ich die hier nötigen feinen elektrischen Meßinstrumente nicht besitze.

Das charakteristische Merkmal der vorstehend geschilderten Koagulationen ist ihre „irreversible" Form, d. h. ihr Zustand ist ein unauflöslicher. Anders verhalten sich die Glutintrübungen, von denen bekannt ist, daß sie in der Kälte eintreten und durch Erwärmung wieder verschwinden.

[1]) Colloids and the Ultramikroskope (New York 1910), 219.

[2]) Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905), 144.

Das Glutin ist ein charakteristisches Protein. Ueber dessen physikalischen Zustand haben T. B. Wood und W. B. Hardy eine schöne Studie[1]) veröffentlicht: Verdünnte Säuren zerstören die Kohäsion vollständig und das Glutin bildet eine kolloide Lösung. Wenn eine starke Säure verwendet wird, so erhält sie die Kohäsion des Proteins, sobald die Konzentration einen gewissen kritischen Wert überschreitet. Salze wirken dem dispergierenden (auflösenden) Einfluß verdünnter Säuren entgegen. Sie erhalten die Kohäsion und fällen die kolloide Lösung, falls eine Zerteilung schon eingetreten ist. Koagulation tritt ein, wenn die elektrische Ladung (Potentialdifferenz) zerstört wurde. Die Koagulation durch Säureüberschuß beruht in der Abnahme und dem schließlichen Verschwinden der Potentialdifferenz zwischen den Glutinteilchen und dem Wasser, herbeigeführt durch die Unterdrückung der schwachen Ionisation des Salzes durch einen Säureüberschuß (Rückgang der Dissoziation).

Durch diese Studie ist die völlige Analogie mit den Ergebnissen obiger Ausführungen hergestellt, was auch schon Wo. Pauli und P. Rona[2]) gefunden hatten.

Ein Unterschied zwischen Eiweißkoagulation durch das Pasteurisieren usw. und die sogenannte Glutintrübung, herbeigeführt durch starke Abkühlung, liegt darin, daß zur Herstellung von Glutintrübung erheblich größere Elektrolytmengen nötig sind. Es mag dies darin liegen, daß jede Koagulation eine Zeitfunktion ist, und daß Glutin ein Emulsionskolloid ist.

Während die gewöhnlichen Eiweißtrübungen oft erst nach Tagen oder Wochen unangenehm empfunden werden, wird Glutintrübung nur dann erst in Betracht gezogen, wenn sie nach ebensoviel Stunden der Abkühlung sich geltend macht.

Weitere Beobachtungen gehen dahin, daß Versuche durch Unterkühlung von Bier mit oben (beim Eiweiß) genannten Elektrolyten Glutintrübung nur bei Zusätzen von 0,2 Proz. ergaben, und zwar nur dann, wenn die Abkühlung alsbald nach der Pasteurisation stattfand. Wenn aber einmal nach Wochen die Biere abgesetzt hatten, und wieder völlig blank wurden, dann trat auch beim Gefrieren keine Glutintrübung auf, weil die die Trübung bedingenden Teilchen bereits beseitigt waren, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß das, was wir unter Glutin verstehen, nicht immer Glutin allein ist, sondern ein physikalischer Zustand, den alle Kolloide des Bieres unter der

[1]) Koll.-Zeitschr. **4**, 213 (1909).

[2]) F. Hofmeister's Beiträge **2**, 1 (1902).



Einwirkung der Oberflächenspannung eingehen können, d. h. Kugelgestalt anzunehmen.

Die Disposition, herbeigeführt durch mechanische oder chemische Einflüsse, spielt demgemäß bei Trübungen jeder Art eine erhebliche Rolle, und es dürfte nicht entgangen sein, daß die Stabilisierung speziell durch Säuren in der Zerteilung, d. h. Auflösung der Eiweißmaterie mitbegründet ist, daß also Stabilisierung, Quellung und Lösung im innigsten Zusammenhange stehen.

Nachdem feststeht, daß den Hopfenharzen speziell den Weichharzen eiweißkonservierende Eigenschaften unterliegen und wir nun auch noch wissen, daß diese Fähigkeiten ganz besonders an Wasserauszüge gebunden sind, eine Bedingung, die beim Würzekochen voll und ganz erfüllt wird, so ist es angezeigt, auf den physikalischen Vorgang näher einzugehen.

Durch die Siedehitze beim Kochen werden die Harze geschmolzen und durch ein intensives Wallen und die Dauer des Kochens werden die Harztröpfchen in der Würze recht fein verteilt (emulgiert). So entsteht ein heterogenes System von zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, wobei die Anziehungskräfte sowohl der Würze wie ganz besonders der Hopfenharztröpfchen unter sich das Bestreben haben, infolge der starken Oberflächenspannung für jede der beiden Flüssigkeiten die kleinste Oberfläche anzunehmen, d. h. ineinanderzufließen, wodurch dann aber auch der emulsoide Charakter der Würze aufgehoben wäre. Hier nun greifen die suspensoiden Eiweißkörper vermittelnd ein. Diese erniedrigen die Oberflächenspannung sehr bedeutend, und je geringer die Oberflächenspannung der Würze bezw. des Bieres gegen die Harztröpfchen ist, um so mehr nimmt das Bestreben der Harztröpfchen, durch Zusammenfließen ihre Oberfläche zu verkleinern, ab. Hier kommt noch ganz besonders der saure Charakter der Hopfenharze in Betracht, der bei der positiven Ladung des Biereiweißes infolge der gleichnamigen Elektrizitäten zu einem gegenseitig abstoßenden und daher suspendierenden Faktor ersten Ranges sich gestaltet. Dann werden aber auch die Eiweißteilchen von der Oberfläche adsorbiert, bilden jene zähen Häutchen und schaffen damit die Bedingung einer haltbaren Emulsion. Die Stabilität der Hopfenharze und der Eiweißkörper, die im Biere dann zum Träger der Schaumhaltigkeit werden, wird in der geschilderten Weise wechselseitig gefördert, und deshalb erkennen wir auch in einem harzreichen, gut präparierten Hopfen mit vollem Recht den wichtigsten Bestandteil eines guten, haltbaren Bieres.

Da ferner schon lange erkannt wurde, daß dem Hopfen eine bakterienfeindliche Funktion zukommt, so haben wir nun auch für diese Eigenschaft die Erklärung, ganz besonders wenn man die Bakterien als Suspensionen größerer Form ansieht. Es haben aber auch J. Brown und G. Bernard Ward[1]) nachgewiesen, daß die Weichharze eine fünfzigmal größere toxische Wirkung als die Hartharze besitzen und daß der Hopfenextrakt nur das Wachstum der Organismen verhindert, ohne tödlich auf dieselben einzuwirken.

Ein mehr oder minder großer Gehalt eines Bieres an Hopfenharzen und damit dessen antiseptische Wirkung, läßt sich nur durch genaue Untersuchung feststellen; eine Beurteilung lediglich nach Geschmack kann zu ganz falschen Schlüssen führen, da z. B. ein Bier, aus einer nur schwach gekochten Würze bereitet, stets bitterer schmeckt, als ein solches, dessen Würze recht intensiv gekocht wurde. Es übt demnach die Dispersion auf die Geschmacksnerven einen recht erheblichen Einfluß; und wirksam ist nur die Menge der Hopfenharze resp. ihre Zerteilung, weil damit auch die allein aktive spezifische Oberfläche ganz erheblich anwächst.

Feuerkochung dürfte die Dispersion der Harzteilchen mehr begünstigen als Dampfkochung, worauf dann die Unterschiede im Dampf- und Feuerbier zurückgeführt werden könnten.

Nach diesem Exkurse kehren wir zurück zu der gestellten Frage, die nunmehr in großen Zügen ihre Beantwortung gefunden haben dürfte.

Das Ergebnis obiger Ausführung zusammenfassend, muß ich die Eiweißausscheidung im fertigen Flaschenbier als eine elektrochemische Reaktion bezeichnen derart, daß das Eiweißmolekül zuerst durch den Einfluß von Elektrolyten (Basen, Säuren usw.) chemisch verändert (denaturiert oder modifiziert) wird, worauf dann durch Aenderungen der Oberflächenspannung und der Potentialdifferenz ein Zusammenkleben der denaturierten Teilchen zu größeren Flocken, zur sichtbaren Trübung und zu Niederschlägen führt.

Schlußwort.

Im Hopfen haben wir neben dem normalen Säuregehalt des Bieres ein Mittel erkannt, das zur Konservierung des Bieres im höchsten Maße beiträgt, und es soll daher bei Bieren, an die große Ansprüche in bezug auf Haltbarkeit gestellt werden, die Hopfenmenge nicht gespart, dann aber auch der Qualität des Hopfens größte Berücksichtigung geschenkt werden.

[1]) Allgem. Anzeiger f. Brauereien usw. 1911, 553, u. Journ. Inst. Brew.

Weiter werden durch hohe Vergärung, durch scharfe Filtration alle jene Stoffe entfernt, die bereits vorgebildet sind, Trübungen und Bodensätze zu erzeugen und damit die Haltbarkeit zu vermindern.

So also wird die Haltbarkeit des Bieres ganz sicher bedeutend gesteigert. Geschmack und Schaumhaltigkeit verlieren allerdings durch diese Behandlung resp. Mißhandlung.

In der Haltbarkeit und der damit erlaubten längeren Lagerzeit liegen andererseits wieder die Bedingungen, zur Restituierung von Geschmack und Schaumhaltigkeit, weil eben Koagulationen in dieser längeren Zeitspanne speziell durch Erschütterungen bei Transport usw. wieder auftreten, die dem Biere seine geschätzten Eigenschaften wiedergeben, ohne daß sie in das Stadium der zu weit vorgeschrittenen, d. h. der sichtbaren Trübung oder Koagulation eintreten.

Nachtrag.

Als Anfügung sei ein Befund von Wo. Pauli und H. Handovsky[1]) erwähnt, daß bei Säurezusatz bis zu einem gewissen Grade das Eiweiß konstant aufquillt, um dann bei weiterem Zusatz in der Viskosität abzunehmen, was einer Entquellung entspricht.

Bekannt ist auch, daß, wenn ein Bier anfängt sauer zu werden, so spindelt es infolge der durch die Säuerung vergrößerten inneren Reibung wesentlich höher, um aber bald weit unter den früheren Extraktgehalt herabzusinken.

Auch einer Arbeit von V. Grießmayer[2]) kann man den wichtigen Einfluß der Säuren im Brauprozeß entnehmen, wenn er schreibt: Die Peptone haben den Charakter von Säuren und entstehen aus den Proteinen durch Wasseraufnahme. Durch die Einwirkung von sehr verdünnten Säuren entstehen die Peptone. Diese neugewonnene Erkenntnis erinnert recht lebhaft an die neuere Auffassung der Saccharifikation.

Hierzu äußert sich dann C. Lintner[3]), was besonders chronologisch wissenswert ist: Nach V. Grießmayer sind in den Dickmaischwürzen in betreff der stickstoffhaltigen Bestandteile derselben sowohl eigentliche Peptone als auch Parapeptone und uneigentliche Peptone enthalten. Die uneigentlichen Peptone entstehen eigentlich nur beim Kochen des Dickmaisches, und zwar aus dem Glutenkasein, welches als eine organische Verbindung mit großem Phosphorsäuregehalt, nach Art eines Mineral-

---

[1]) Biochem. Zeitschr. **18**, 340 u. f. (1909).
[2]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1879, 137.
[3]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 1880, 615.

salzes zusammengesetzt, aufgefaßt werden kann. Beim Kochen spaltet sich das Glutenkasein, es entsteht das saure, phosphorsaure Salz letzterer Verbindung, welches im Wasser sehr leicht löslich ist, sauer reagiert, durch Erhitzen nicht gefällt wird und in seinen sonstigen Eigenschaften den eigentlichen Würzepeptonen gleicht.

Aus den vorerwähnten Eigenschaften der uneigentlichen Peptone erklärt sich nach V. Grießmayer sowohl die Zunahme des Säuregehaltes beim Kochen der Maischen, als auch der größere Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure, welchen die Dekoktionswürzen gegenüber den Infusionswürzen besitzen.

Es geht aus diesen Studien die hier speziell interessierende Tatsache hervor, daß die Peptone der Dekoktionswürzen infolge des höheren Säuregehaltes stabiler sind als die Peptone der Infusionswürzen, was dafür spricht, daß Flaschenbiere nur mit dem Drei-Maischverfahren erzeugt werden sollten.

Dem beobachtenden Brauer ist dabei aber auch bekannt, daß Biere aus reinen Vorderwürzen nicht nur sehr voll, rund und schneidig sich trinken, man weiß auch, daß deren Haltbarkeit hervorragend ist. Die Begründung dieser empirischen Tatsache gibt am besten eine elektrische Meßmethode.

Es wurde durch Würzen der elektrische Strom von 110 Volt Spannung geschickt und dabei folgendes konstatiert:

	Stromdurchgangs-menge in Ampère	Widerstand in Ohm	Säure neutralisiert mit 1/10 Natronlauge
Vorderwürze	0,0558	3220	2,2
I. Anschwänzwürze	0,0461	3970	1,0
II. „	0,0258	6950	0,2
III. „	0,0205	8950	neutral
Hopfenwürze	0,0520	3640	1,7

Diese Aufstellung läßt schon vermuten, daß das Eiweiß in seiner Stabilität von der Vorderwürze zur III. Anschwänzwürze gewaltig abfallen muß, was auch der Versuch bestätigt: das Eiweiß der Vorderwürze ist ungemein stabil, das Eiweiß der III. Anschwänzwürze war nach vier Tagen vollständig koaguliert. Die basischen Salze des Anschwänzwassers neutralisieren die Säure der Würze, was zur Koagulation führt, ein Fingerzeig, der auf möglichstes Einschränken der Anschwänzmenge bei alkalischem Brauwasser hindeutet. (Pilsen weiß diesen Einfluß zu beachten, denn dort wird trotz des weichen Wassers wenig angeschwänzt, wohl weil die empirische Erkenntnis gelehrt hat, daß

der durch vieles Auswaschen gewonnene Extrakt nur aus wertlosem denaturiertem Eiweiß besteht.)

Bekannt ist z. B. von gipshaltigem Brauwasser, daß es die Biere sehr zu Glutintrübung [1]) und zur Hitzekoagulation[2]) disponiert. Nach Versuchen der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München[3]) wissen wir, daß der Phosphorsäuregehalt der Würzen durch die Anwesenheit von Gips um nahezu 50 Proz. verringert werden kann, was nach den bisherigen Ausführungen der Eiweißstabilität gewaltigen Eintrag macht und die nachteilige Wirkung des Gipses auf die Haltbarkeit des Bieres genügend erklärt.

Diese Tatsachen bringen auch die Erklärung dafür, daß Biere, welche vor dem Spunden mit geringen Wassermengen versetzt und „ausgeklopft" wurden, sehr schaumhaltend sind, weil das bezeichnete Verfahren im Biere die eingangs geschilderten Suspensionen erzielt; für Flaschenbiere, die großen Ansprüchen auf lange Klarheit genügen müssen, ist das Verfahren nicht angebracht.

Das Schwefeln der Fässer und der günstige Einfluß dieser „Säure"-Desinfektionsmethode auf das Bier wird aus dem Vorangehenden verständlich, wie überhaupt die Forschungen der Kolloidchemie mehr und mehr Klärung über die vielen dunklen Punkte der Empirie bringen werden.

Zum Schlusse möchte ich erwähnen, daß durch regen Gedankenaustausch mit meinem Bruder Richard die Arbeit wesentliche Förderung erfahren hat.

1) Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Bierbrauerei (Berlin 1902), 40.
2) Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Bierbrauerei (Berlin 1905), 30.
3) Zeitschr. f. d. ges. Brauwes.n 1876, 244.

Literatur.

1. Bayliss, W. M., Das Wesen der Enzym-Wirkung. (Dresden 1910.)
2. Bredig, G., Anorganische Fermente. (Leipzig 1911.)
3. Freundlich, H., Kapillarchemie. (Leipzig 1909.)
4. Michaelis, L., Physik. Chemie der Kolloide in Korànyi-Richter, Physik. Chemie und Medizin. (Leipzig 1908)
5. Ostwald, Wo., Grundriß der Kolloidchemie, I. respektive II. Auflage. (Dresden 1909 und 1911.)
6. Pauli, Wo., Die Hitzekoagulation von Säureeiweiß in Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie 10, 53 (1907).
7. Pauli, Wo., u. Handovsky, H., Studien am Säureeiweiß in Biochem. Zeitschrift 18, 340 (1909).

Ueber das Adsorptionsgleichgewicht im Graham'schen Eisenoxydhydrosol.

Von P. Maffia. (Eingegangen am 26. September 1911)

(Aus der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie Freiberg i. Sa. und dem Laboratorium für Elektrochemie und physikalische Chemie der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden.)

A. Einleitung.

a) Die allgemeine Bedeutung der Ultrafiltration für die Erforschung des kolloiden Zustandes, insbesondere der Adsorption in Hydrosolen.

Die außerordentlichen Fortschritte, die die Kolloidchemie als Wissenschaft innerhalb der letzten zehn Jahre gemacht hat, lassen es eigentlich als seltsam erscheinen, daß man erst verhältnismäßig spät einer Forschungsmethode seine Aufmerksamkeit zuwendete, die bei der mehr oder minder ausgesprochenen Heterogenität der kolloiden Lösungen die beste Anwartschaft zur Aufdeckung neuer und wertvoller Erscheinungen auf diesem der Forschung noch reiches Material liefernden Wissenszweige bot. Seit dem Siege der Suspensionstheorie über die älteren Theorien des kolloiden Zustandes, seitdem man in der Lage war, die ganze Stufenleiter disperser Zerteilungen zu übersehen, vom unmittelbar wahrnehmbaren Niederschlage über kaum merkliche Trübungen hinweg bis zur Auflösung scheinbar homogener Lösungen durch das Ultramikroskop H. Siedentopf's und R. Zsigmondy's, seitdem wäre es eigentlich eine Frage rein praktischer Art gewesen, eine Methode zu finden, die eine mechanische Trennung der beiden Hauptkomponenten kolloider Lösungen, der dispersen Phase und des Dispersionsmittels ermöglichte, um so Gelegenheit zu geben, die Eigenschaften des Lösungsmittels getrennt von denen des gelösten Stoffes zu studieren.

Zur Erreichung dieses Zieles bot sich von vornherein eine Filtration als das nächstliegende an, doch war man nicht grundsätzlich auf diese allerdings eleganteste Methode angewiesen.

Lobry de Bruyn und van Calcar[1]) zeigten, daß es bereits bei ausgesprochenen Elektrolyten, wie z. B. Lösungen von Glaubersalz, möglich sei, durch anhaltendes Zentrifugieren eine teilweise Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff herbeizuführen. Kolloide Lösungen als Suspensionsgebilde bieten in dieser Hinsicht natürlich noch viel günstigere Aussichten. So gelang es H. Bechhold[2]), aus einer Kollargollösung durch etwa einstündiges Zentrifugieren fast das gesamte Kolloid am Boden des Gefäßes zu konzentrieren.

Eine zweite Möglichkeit der Trennung bietet die Dialyse, und von ihr soll auch im weiteren Verwendung gemacht werden. Allerdings

[1]) H. Bechhold, Rec. Trav. chim. Pays-Pas 23, 218 (1904).
[2]) Lobry de Bruyn und van Calcar, Koll.-Zeitschr. 2, 3 (1907).

darf man sich nicht verhehlen, daß die Dialyse in quantitativer Hinsicht das Hinzutreten eines neuen zunächst unerwünschten Fremdkörpers in das gesamte System bedingt, des Dialysierwassers. Die Anwendung der Dialyse geht zurück bis auf die Anfänge der Kolloidchemie überhaupt, bis zu Th. Graham, der in seiner klassischen Arbeit vom Jahre 1861 ihre Verwendbarkeit zur chemischen Analyse hervorhebt, und der weiter auch in ihr das für die Kolloidforschung so außerordentlich wertvolle Mittel findet, die kolloiden Lösungen rein, d. h. von Elektrolyten möglichst befreit zu erhalten.

Von der dritten Methode endlich, der Filtrationsmethode, soll weiter unten ausführlich die Rede sein, und von ihr im besonderen gilt, was vorher über die bescheidene Berücksichtigung des angedeuteten Prinzips, Trennung von disperser Phase und Dispersionsmittel, gesagt wurde.

Ueber die Gründe, die zu einer gewissen Zurückhaltung führten gegenüber einem in der allgemeinen analytischen Chemie unentbehrlichen Hilfsmittel wie der Filtration, mag nur kurz erwähnt werden, daß es hauptsächlich Zweifel an der Indifferenz des Filtermaterials gegenüber der zu filtrierenden Lösung waren, Zweifel, die, wie später gezeigt werden soll, an sich wohl berechtigt waren, die aber doch nicht eine durchaus nutzbringende Verwertung dieser Methode ausschlossen. Als Material für die Filtration kolloider Lösungen kommen natürlich nur solche Stoffe in Betracht, deren Gefüge so enge Kanäle aufweist, daß sie nur dem Lösungsmittel den Durchgang gestatten, dagegen das gesamte Kolloid zurückhalten, und die ferner keine die Versuchsresultate irgendwie beeinflussenden Wirkungen auf das Kolloid ausüben.

G. Malfitano fand dieses Material im Kollodium, d. h. einer Auflösung von Nitrozellulose in Aether-Alkoholmischung, und ihm gebührt auch das Verdienst, als erster auf die Wichtigkeit der Ultrafiltration — diese Bezeichnung H. Bechhold's hat inzwischen allgemeine Gültigkeit erlangt — für die Kolloidforschung hingewiesen zu haben. Dieser Hinweis verliert dadurch nichts von seiner Bedeutung, daß den Physiologen bereits lange die wertvollen Eigenschaften der Kollodiummembranen zur Filtration von Toxinen bekannt waren[1]). Neben G. Malfitano[2]) hat sich weiter J. Duclaux[3]) mit sehr ein-

[1]) Borrel, Compt. rend. de la Soc. de Biol. 2, 317 (1904).

[2]) G. Malfitano, Compt. rend. 139, 1221 (1904).

[3]) J. Duclaux, Compt. rend. 140, 1468 (1905). Journ. de Chim. phys. 5, 29 (1907).

gehenden Studien über die Natur des kolloiden Zustandes unter Benutzung der neuen Methode befaßt.

Unabhängig von G. Malfitano und J. Duclaux hat sich später H. Bechhold[1]) mit der Filtration kolloider Lösungen durch Gallerten von Eisessigkollodium beschäftigt, doch muß gesagt werden, daß Bechhold andere Zwecke mit seinen Filtrationen verfolgte, und daß demgemäß seine Apparatur andere, und zwar weit kompliziertere Formen aufweist, als die verhältnismäßig einfachen Vorrichtungen G. Malfitano's.

Von den Untersuchungen J. Duclaux' und G. Malfitano's, soweit sie sich auf Fragen nach der Existenz eines osmotischen Druckes, der elektrischen Leitfähigkeit, der optischen Heterogenität usw. kolloider Lösungen beziehen, mag hier nur kurz Notiz genommen werden, vielmehr soll auf eine Erscheinung aufmerksam gemacht werden, die in allen Veröffentlichungen genannter Forscher eine wesentliche Rolle spielt.

J. Duclaux beschreibt die Veränderungen, die ein sich bildender Niederschlag dadurch erleidet, daß er stets einen Teil des im Ueberschuß vorhanden gewesenen Reagens einschließt, und er weist ferner hin auf den bei der Bildung eines Hydrosols mit der dispersen Phase stets verbundenen und auch durch fortgesetztes Auswaschen nicht vollständig zu entfernenden Elektrolytrest. Er betont die Wichtigkeit dieses Restes für die Stabilität des Sols, und schreibt ihm ferner den bei den Hydrosolen beobachteten geringen osmotischen Druck und elektrische Leitfähigkeit zu[2]). Der von J. Duclaux für diesen Bestandteil des Sols gewählte Ausdruck „partie active" soll seine Bedeutung kennzeichnen. J. Duclaux benutzte für seine Untersuchungen hauptsächlich das Graham'sche Eisenoxydsol. Die Rolle des „aktiven" Bestandteils spielt hier das Eisenchlorid, resp. im weiteren Verlaufe fortgesetzter Filtration die Salzsäure. Zum Verständnisse der Arbeiten J. Duclaux' mögen zunächst die von den französischen Forschern für die Bestandteile kolloider Lösungen gebrauchten Bezeichnungen erläutert werden.

Auf das Eisenoxydsol übertragen, nennt J. Duclaux „Mizelle" den Komplex von Eisenoxydgranula „samt dem ganzen Gefolge von Ionen und Molekülen, welche es fixiert oder um sich herum anzieht". Diese Eisenchlorid oder Salzsäure fixierende Mizelle schwimmt in der

[1]) H. Bechhold, Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 257 (1907); **64**, 328 (1908).
[2]) J. Duclaux, Journ. de Chim. phys. **5**, 31 (1907).



„intermizellaren Flüssigkeit" J. Duclaux', die ebenfalls Salzsäure oder Eisenchlorid, aber im freien Zustande, enthält.

Ueber die Art, wie der in der Mizelle verbleibende Salzsäurerest an diese gebunden ist, findet sich bei J. Duclaux die Bemerkung[1]), daß es sich hierbei nicht um Verbindungen nach festen stöchiometrisch-chemischen Verhältnissen handeln könne, da die nach dieser Richtung hinzielenden Versuche Nicolardot's und Wyrouboff's eine Stütze für diese Ansicht nicht hätten ergeben können, daß hier vielmehr Gleichgewichtszustände vorlägen zwischen den in der Mizelle enthaltenen Chlorionen und denen der intermizellaren Flüssigkeit. J. Duclaux läßt hiernach die Frage offen, ob ein chemisches Gleichgewicht gemeint sei, oder etwa eins im Sinne der Adsorptionstheorie, doch darf man in Anbetracht der bei J. Duclaux bestehenden Vorliebe nach einer mehr chemischen Interpretation dieser Vorgänge annehmen, daß er dieser den Vorzug vor jeder anderen rein physikalischen gebe.

Ein Schluß im entgegengesetzten Sinne ist nun unbedenklich von deutschen Forschern gezogen worden.

H. Freundlich[2]) errechnete aus einem der wenigen analytischen Daten in den Arbeiten J. Duclaux' den Beweis für die adsorptive Bindung der Chlorionen. Auf einem etwas anderen Wege gelangte Wo. Ostwald zu demselben Resultate. A. Dumanski[3]) nämlich hatte aus Leitfähigkeitsmessungen, die er am Graham'schen Eisenhydrosol vornahm, den Schluß gezogen, daß die Verteilung von Elektrolyten, im besonderen von Chlorammonium zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel keine Verteilung im Sinne des Henry'schen Gesetzes sein könne, und Wo. Ostwald[4]) benutzte die Zahlen A. Dumanski's, um aus ihnen die Existenz eines Adsorptionsgleichgewichtes abzuleiten.

Die für die Theorie der Kolloidbildung wichtige Frage nach der Art der Bindung dieses akzessorischen Bestandteils der Sole war demnach in ein Stadium getreten, das eine systematische Untersuchung in der angegebenen Richtung rechtfertigte, und das Ziel vorliegender

---

1) J. Duclaux, Compt. rend. **143**, 296 (1906).

2) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 332.

3) A. Dumanski, Koll.-Zeitschr. **1**, 281 (1906); **2**, Suppl.-Heft. 1, XVIII (1907).

4) Wo. Ostwald, Gedenkboek J. M. van Bemmelen (Helder und Dresden 1910), 266—274.



Arbeit, die ich der Anregung des Herrn Prof. Dr. A. Lottermoser verdanke, wird also sein, unter Benutzung der Ultrafiltration nach den Methoden J. Duclaux' und G. Malfitano's den analytischen Beweis der Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes für die kolloiden Lösungen zu erbringen.

b) Die Gesetze der Adsorption.

Obgleich das Wesen der Adsorption und die Gesetze, nach denen sie verläuft, in einer umfangreichen Literatur ausführlich behandelt sind[1]), so soll doch noch eine kurze Erörterung dieser Erscheinungen soweit hier Platz finden, daß sie eine Kritik der angestellten Versuche ermöglicht.

Adsorption heißt jede an den Grenzflächen zweier oder mehrerer Phasen auftretende Konzentrationsänderung, mag sie nun im positiven Sinne eine Anreicherung oder im negativen eine Verarmung an gelöstem Stoff darstellen. Physikalisch betrachtet ist sie eine Funktion der an Grenzflächen auftretenden Oberflächenenergie, der Grenzflächenspannung. Das Wesentliche, das die Adsorptionserscheinungen von anderen verwandten, z. B. denen der festen Lösung, trennt, kommt nun einmal darin zum Ausdruck, daß Adsorptionen sich stets an Oberflächen abspielen, während Lösungen im Volumen stattfinden, und ferner in den quantitativen Gesetzen, die diese Vorgänge beherrschen. Beiden gemeinsam ist, daß sie zu Gleichgewichten führen. Bezeichnet man mit „x" die in dem Volumen „m" der einen von zwei sich berührenden Phasen gelöste Menge eines Stoffes, mit „c" die in der zweiten Phase nach Einstellung des Gleichgewichts herrschende Konzentration desselben Stoffes, so stellt der Ausdruck:

$$\frac{\frac{x}{m}}{c} = k$$

das von V. Henry in die Form

$$\frac{c_1}{c_2} = k$$

gebrachte Gesetz der Verteilung eines Stoffes in zwei Lösungsmitteln dar.

Quantitative Messungen an Adsorptionsvorgängen haben nun zu einer vom Henry'schen Gesetze wesentlich abweichenden Adsorptions-

[1]) Vgl. J. M. van Bemmelen, Die Adsorption (Dresden 1910); H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909).



formel geführt. So fand F. W. Küster[1]), daß sich genannte Vorgänge sehr gut durch eine Exponentialfunktion darstellen lassen von der Form:

$$\frac{c_1}{c_2^n} = k$$

Hierin bedeutet c_1 die Gleichgewichtskonzentration in der umgebenden Flüssigkeit, und c_2 die in der adsorbierenden Oberfläche.

Später ist durch Wilhelm Ostwald[2]) und H. Freundlich[3]) eine Modifikation dieser Formel vorgenommen worden, die sich bereits in zahlreichen Fällen bewährt hat, und die es erlaubt, das Charakteristische eines Adsorptionsvorganges in ihren Konstanten zu erkennen. Die Konzentration in der adsorbierenden Oberfläche selbst zu bestimmen ist schon aus dem Grunde nicht möglich, weil sie keinen konstanten Wert für verschiedene Oberflächenschichten aufweist, vielmehr nach dem Innern zu ständig abnimmt. Man gelangt aber zu einem Maß für ihre mittlere Höhe, wenn man die Konzentration der umgebenden Flüssigkeit vor und nach dem Einleiten des Adsorptionsvorganges mißt. Die Größen der adsorbierenden Oberflächen lassen sich nun ohne weiteres vergleichen, wenn man erwägt, daß bei äußerst feiner Verteilung eines Stoffes in seinem Lösungsmittel, wie es ja bei Kolloiden der Fall ist, seine Oberfläche proportional der Masse ist. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse lautet die insbesondere von H. Freundlich eingeführte Formel:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$$

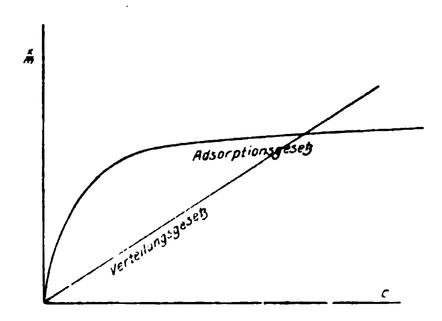
Hierin bedeutet x die Menge des adsorbierenden Stoffes, m das der adsorbierenden Oberfläche proportionale Gewicht des Adsorbens, und c die nach Einstellung des Gleichgewichts in der Lösung herrschende Konzentration des nicht adsorbierten Anteils. Von den beiden Konstanten β und $\frac{1}{p}$ gibt β Aufschluß über die absolute Größe der Adsorption, während der Exponent $\frac{1}{p}$ den Einfluß charakterisiert, den eine Verdünnung in Lösungen verschiedener Konzentrationen auf die Adsorption ausübt.

Die Unterschiede zwischen Verteilungs- und Adsorptionsgesetz lassen sich anschaulich durch eine graphische Darstellung hervorheben.

[1]) F. W. Küster, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 445 (1894).

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie II, 232.

[3]) H. Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 394 (1906).



Trägt man die gefundenen „c“-Werte als Abszissen, die „$\frac{x}{m}$“-Werte als Ordinaten in ein System ein, so ergibt ihre Abhängigkeit beim Henry'schen Gesetze eine vom Koordinatenanfangspunkt ausgehende Gerade, beim Adsorptionsgesetze dagegen eine ebenfalls durch diesen Punkt gehende Kurve von annähernd hyperbolischer Gestalt. Von H. Freundlich ist als das Charakteristische der Adsorptionserscheinungen bezeichnet worden, daß geringen Konzentrationen in der Lösung relativ hohe in der adsorbierenden Oberfläche gegenüberstehen. Dies kommt in der vorstehenden Darstellung durch die anfangs steil ansteigende und später trotz wachsender „c“-Werte nur noch wenig aufwärts strebende Form der Kurve zum Ausdruck.

Ein weiteres Kriterium für das Vorliegen einer Adsorption ergibt sich unmittelbar aus der analytischen Betrachtung der Formel. Logarithmiert man die Gleichung $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$, so stellt der Ausdruck

$$\log . \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} . \log c$$

die Gleichung einer geraden Linie dar. Die Eintragung der Logarithmen von $\frac{x}{m}$ und c als Ordinaten und Abszissen in ein Koordinatensystem muß also nach Verbindung der entsprechenden Punkte eine Gerade ergeben. Die Konstante $\frac{1}{p}$ ist dann die Tangente des Winkels, den die Gerade mit der Abszissenachse bildet, und log β das Stück, welches die Gerade, vom Koordinatenanfangspunkte an gerechnet, aus der Ordinatenachse herausschneidet.

B. Experimenteller Teil.

a) Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichtes nach der *Filtrationsmethode.*

Jede kolloide Lösung stellt bereits vom Augenblicke ihres Entstehens an einen Gleichgewichtszustand zwischen der dispersen Phase und der sie umgebenden und durchdringenden Flüssigkeit dar. J. Duclaux[1]) sagt hierüber: „Man kann zu dieser Flüssigkeit nichts hinzufügen, ohne daß das Kolloid seinen Anteil davon nimmt." Andererseits betont er die Unmöglichkeit einer quantitativen Entfernung durch fortgesetztes Auswaschen, beispielsweise der Chlorionen aus dem Graham'schen Sol, und erklärt auch dies aus dem Bestehen eines Gleichgewichts zwischen den in der Mizelle und den in der intermizellaren Lösung befindlichen Chlorionen. In dem Graham'schen Sol wird also schon durch Verdünnen mit Wasser das bestehende Gleichgewicht gestört, und ein neues tritt an seine Stelle. Es tritt eine bestimmte Menge Salzsäure aus der Mizelle in die umgebende Lösung. Dieselbe Störung des Gleichgewichts und die Einstellung eines neuen, aber mit dem Resultate einer Aufnahme in die Mizelle, würde umgekehrt das Hinzufügen von Chlorionen in die Lösung bewirken.

Ist es also möglich, in einer Reihe von Solen mit bekanntem Chlor- und Eisengehalt systematisch verschiedene Gleichgewichtszustände hervorzurufen, und ist es ferner möglich, den in der Lösung befindlichen nicht an die Mizelle gebundenen Anteil der Chlorionen zu bestimmen, so muß für diese Anordnung, vorausgesetzt, daß überhaupt eine Adsorption vorliegt, die Adsorptionsisotherme hervortreten.

Diese Bestimmung des nicht gebundenen Chlors erlaubt nun eine Trennung von Mizelle und Lösung durch die Ultrafiltration.

1. Die Anordnung und Ausführung der Versuche, einschließlich der Analyse.

Die der Untersuchung dienenden Sole wurden nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt; sie mögen der Einfachheit halber mit Sol I und Sol II bezeichnet werden.

Sol I wurde folgendermaßen erhalten: In der wässerigen Lösung sehr reinen sublimierten Eisenchlorids wurde durch Ammoniak das Eisen-

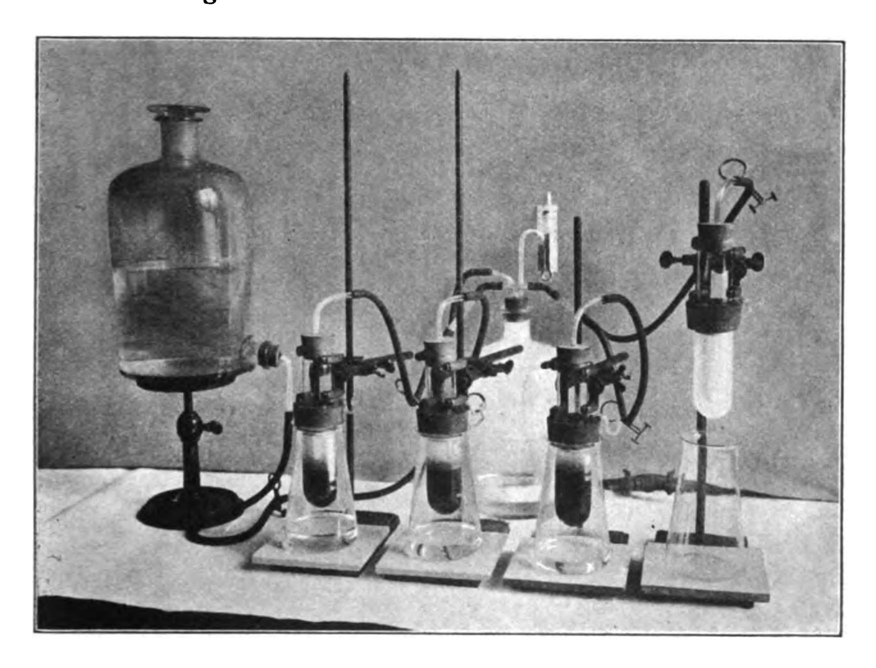
[1]) J. Duclaux, Journ. de Chim. phys. 5, 32 (1907).



oxydgel kalt gefällt, durch fortgesetztes Dekantieren und Wiederaufschwemmen mit kaltem Wasser alles Chlor entfernt und nun durch Peptisation mit einer Eisenchloridlösung der Niederschlag in der Kälte in Lösung gebracht. Die Lösung erfolgt langsam und stetig. Die Dauer beträgt je nach der „Vorgeschichte" des Niederschlages und der Menge des Peptisationsmittels einige Tage. Sol II wurde erhalten durch vorsichtiges Eintragen von Ammoniumkarbonat in eine Eisenchloridlösung, bis die Sättigung fast erreicht war. Die Bildung des Sols geht momentan von statten. Die Lösungen bilden im durchfallenden Licht klare, im auffallenden kaum getrübte Flüssigkeiten von tief dunkelroter Farbe. In dem Zustande, wie man sie unmittelbar nach der Herstellung erhält, sind sie für Untersuchungen, wie die nachstehenden, noch völlig ungeeignet. Wollte man sie jetzt bereits der quantitativen Filtration unterwerfen, so würde die größte Menge der außerordentlich kleinen Teilchen teils in die Poren des Filters eindringen und diese verstopfen, teils in das Filtrat gelangen und so den beabsichtigten Effekt einer Trennung vereiteln. Es hat also eine Vorbehandlung zu erfolgen, die zum Ziele hat, erstens dem Sole die Hauptmenge des aus der Herstellung stammenden Elektrolyten ($FeCl_3$ bei Sol I, $(NH_4)Cl$ bei Sol II) zu entziehen, und zweitens eine solche Anreicherung größerer Teilchen zu bewirken, daß eine wirkliche Trennung des Kolloids vom Lösungsmittel durch die Membran erfolgt. Dem ersteren Zwecke diente eine mehrtägige Dialyse durch Pergamentpapier in fließendem Wasser. Das zweite Ziel wurde auf dem von J. Duclaux angegebenen Wege in folgender Weise erreicht: Das durch Dialyse vorgereinigte Sol wurde durch die Kollodiummembran filtriert. Die Membran färbt sich intensiv rot, und ein Teil des Sols gelangt ins Filtrat. Dieser wird als unverwendbar verworfen. Der Rest des Filterinhalts wird mit Wasser verdünnt und die Filtration durch ein neues Filter, wieder unter Verzicht auf das durchgegangene Sol, wiederholt. Dieses Auswaschen und Filtrieren erfolgt so lange, bis die Anfärbung des jedesmal neu hergestellten Filters nur noch ganz schwach erfolgt und das Filtrat praktisch völlig eisenfrei erscheint. Die Vorgänge hierbei erklärt J. Duclaux teils durch ein unter stetem Chloraustritt stattfindendes Wachstum der Mizelle, teils durch ein durch die Membran bewirktes Aussieben der Mizellen kleinster Dimensionen. Die Dauer der Herstellung von einem Liter einprozentigen Eisenoxydsols betrug bei Sol I etwa 2 Wochen, bei Sol II 3—4 Wochen.

Bei der Beschreibung des Filtrationsapparates kann ich mich mit dem Hinweise auf die nebenstehende Photographie begnügen. Der

luftdichte Abschluß der Filter soll eine Verdunstung des Filtrats während der etwa fünfzehnstündigen Filtration verhindern. Dem Druckausgleich nach außen hin dienen die kleinen U-förmigen, mit einem Tropfen Wasser beschickten Röhrchen. Der für die Ultrafiltration unentbehrliche Ueberdruck wurde mit Rücksicht auf die nach J. Duclaux der Anwendung zu hoher Drucke entgegenstehenden Bedenken[1]) möglicht klein gewählt. Er betrug durchschnittlich 2 bis 3 mm Hg.



Die Herstellung der Filter erfordert Uebung. Sie ist beschrieben in dem Werke von A. Cotton und H. Mouton[2]), das jedoch im Buchhandel vergriffen und mir nicht zugänglich war. Ich war daher auf eigene Versuche und auf eine kurze briefliche Beschreibung angewiesen, die ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. G. Malfitano verdanke. Auf folgende Weise erhielt ich gut durchlässige und den verwendeten Drucken Widerstand leistende Membranen: Das offene Ende eines glockenförmig zugeblasenen Glasrohres von 110 mm Länge und 40 mm Durchmesser wurde durch einen Kork verschlossen, in

[1]) J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 129 (1908).

[2]) A. Cotton u. H. Mouton, Les ultramikroskopes (Paris, Masson 1906), 117—121.

den ein Draht als Handhabe gesteckt war. Dieses Rohr wurde mit der Kuppe nach oben in eine Kollodiumlösung vom spez. Gew. 0,808 (Pharm. Germ. IV) getaucht, herausgezogen und dem Aether-Alkohol einige Minuten Zeit zum Verdunsten gegeben, worauf das Verfahren noch vier- bis fünfmal wiederholt wurde. Nach oberflächlichem Trocknen der Schichten wurde die Röhre in Wasser gebracht, einige Minuten darin gelassen und nun durch Drücken und Schieben die dünne Kollodiumhaut von der Glasröhre abgezogen. Diese letztere Operation führt häufig zum Zerreißen des Filters. Von den ca. fünfhundert Membranen, die ich im Laufe der Arbeit verbrauchte, sind mir in diesem Stadium etwa 200 zugrunde gegangen. Nach dem Abziehen wurden die Filter mit Leinenfaden an den Glasröhren des Filtrierapparates befestigt und bis zur Ausführung der Filtration feucht gehalten. Sie hatten samt dem als Verlängerung dienenden Glasrohre einen Inhalt von 250 ccm.

Die im Laufe der Untersuchungen angestellten Leitfähigkeitsmessungen wurden nach der üblichen Methode der Wheatstone'schen Verzweigung vorgenommen mit der Abweichung, daß Telephon und Induktorium vertauscht wurden. Das Leitfähigkeitsgefäß hatte die Arrhenius'sche Form mit Platinierung der Elektroden nach Lummer-Kurlbaum [1]). Obwohl man an Leitfähigkeitsmessungen in Kolloiden füglich nur die Forderung zu stellen braucht, daß die Resultate unter sich vergleichbar sind, so habe ich mich doch bemüht, auch die absoluten Werte der spez. Leitfähigkeit möglichst präzis zu treffen. Es wurde deshalb nicht unterlassen, die Widerstandskapazität des Gefäßes häufig zu kontrollieren, und ebenso die Fehler des Brückendrahtes — die Kalibrierung geschah nach der Methode von Strouhal und C. Barus [2]) mittels Wiedemann'schen Spiegelgalvanometers und Fernrohr — gebührend zu berücksichtigen. Die Messungen wurden im Thermostaten bei 18° C an wenigstens zwei Stellen des Brückendrahtes vorgenommen. Die angegebenen Werte sind Reziproke des internationalen Ohm. Das Tonminimum war bis auf wenige Fälle sehr hoher Verdünnung gut.

1) Der Leitfähigkeitsapparat (von Fritz Köhler in Leipzig) wurde mir von der „Deutschen Gerberschule zu Freiberg i. Sa." für meine Untersuchungen gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich deren Direktor, Herrn Professor Dr. F. H. Haenlein auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

2) Strouhal und C. Barus, Wiedemann's Ann. **10**, 326 (1880).



Die chemisch-analytischen Arbeiten beschränkten sich naturgemäß auf Bestimmungen von Eisenoxyd und Chlorionen. In den Solen wurde durch vorsichtiges Erhitzen mit Salpetersäure bis nahe zum Sieden das Kolloid zerstört. Verluste an Chlorion treten dabei nicht ein. Nach völliger Zerstörung des Kolloids, wobei fast vollständige Entfärbung eintritt, wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt und wie üblich als Eisenoxyd bestimmt. Außerordentliche Sorgfalt erforderte die Bestimmung der Chlorionen nach der Eisenabscheidung, und besonders auch — weil die Fehler von einer anderen Größenordnung sind — in den Filtraten der Adsorptionsversuche. Bei Versuchen, wie den vorstehenden, bei denen die gesamten Ergebnisse aus den Bestimmungen oft äußerst geringer Chlormengen abzuleiten sind, mußten von vornherein alle auf maßanalytischer Basis beruhenden Methoden unberücksichtigt bleiben — einige resultatlose Versuche mit der Rhodansilbermethode belehrten mich darüber — und es blieb als einzig brauchbare die gewichtsanalytische Bestimmung als Chlorsilber. Die Wägung geschah in kleinen, sehr leichten, vorher bis zum beginnenden Schmelzen des Niederschlages erhitzten Porzellantiegeln. Die Gewichte schwankten in den Grenzen von etwa 20 mg bis herunter zu 2,5 mg. Die Analysen wurden doppelt ausgeführt, und die Uebereinstimmung war stets eine vorzügliche, doch soll nicht verschwiegen werden, daß Abweichungen von 0,2 mg Chlorsilber bereits einen merklichen Einfluß auf die Lage des betreffenden Punktes der Kurve ausüben können. Von analytischen Methoden wurde weiter noch eine kolorimetrische Bestimmung des Eisens verwendet, um zu zeigen, daß der geringe auf andere Weise nicht mehr nachweisbare Eisengehalt der Filtrate der Adsorptionsversuche für die Berechnung vernachlässigt werden kann. Die Bestimmung beruht auf dem Vergleiche der Rotfärbung, die ein Zusatz von Rhodanammonium in der salzsäurehaltigen Lösung eines Eisenoxydsalzes hervorbringt, mit der Färbung ebenso behandelter Eisenlösungen von bekanntem Eisenoxydgehalt.

2. Versuche zur Kritik des Verfahrens.

Die Ausdeutung von Filtrationsversuchen, die dazu dienen sollen, ein zustande gekommenes Adsorptionsgleichgewicht zu zeigen, hat zur Voraussetzung, daß durch den Filtrationsprozeß selbst keine Verschiebung dieses Gleichgewichts hervorgerufen wurde. Die Einwände, die gegen die neue Methode der Filtration erhoben wurden, sind zwar durch die Versuche von J. Duclaux selbst widerlegt worden, be-

dürfen jedoch für die vorliegenden Zwecke noch einer weiteren Nachprüfung. Sie stützen sich auf die Veränderung, die die Kollodiummembran unter dem Einflusse der Filtration erfährt. Nach G. Malfitano[1]) zeigt die vorher in saurer Lösung negativ geladene Membran nach der Filtration die positive Ladung des Eisenoxydsols. Es liegt also die Befürchtung nahe, daß durch die Abscheidung des Eisens eine Anreicherung von Chlorionen in den Poren der Membran eintritt. Dies hätte wieder zur Folge, daß auch der Chlorionengehalt des Filtrats sich stetig ändern müßte. Das ist nun keineswegs der Fall, wie folgende Versuche zeigen sollen. Ein durch Dialyse gereinigtes Sol I, der fraktionierten Filtration unterworfen, ergab folgende Zahlen:

Versuch I.

Sol I Fe_2O_3: 0,2231 Proz.
Cl': 0,0178 „
$\varkappa_{18}$: $72,8 . 10^{-5}$

	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ des Sols	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ des Filtrats	100 ccm enthalten Cl' g	100 ccm enthalten Fe_2O_3 g
Sol vor der Filtration	$72,8 \times 10^{-5}$		0,0178	0,2231
1. Fraktion	73,0	$72,3 \times 10^{-5}$	0,0095	0,001
2. „	72,5	72,5	0,0096	0,001
3. „	73,2	73,9	0,0092	0,001
Filterrückstand	73,2		0,0502	0,913

Der Versuch zeigt eine gute Uebereinstimmung des Chlorionengehaltes der Filtrate in den verschiedenen Stadien der Filtration, beweist aber auch, daß der Elektrolytgehalt des Sols noch ein zu hoher ist, als daß ein Unterschied in den Leitfähigkeiten von Filtrat und Sol zutage treten könnte. In der Tat hat ja auch J. Duclaux[2]) darauf hingewiesen, daß die ersten erfolglosen Versuche G. Malfitano's in dieser Richtung ihre Erklärung darin fänden, daß die geringen Leitfähigkeitswerte der Mizellen durch die hohe Leitfähigkeit der umgebenden Elektrolytlösung maskiert würden, da schon die Erscheinungen der Kataphorese unbedingt die Annahme einer Eigenleitfähigkeit der Mizellen rechtfertige, wenngleich diese auch sehr klein sei im Vergleich zu der Leitfähigkeit, die dieselben Moleküle im elektrisch dissoziierten Zustande zeigen.

[1]) G. Malfitano, Revue générale 15, 617 (1908).
[2]) J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 3, 131 (1908).

Zu den nachstehend beschriebenen vier Versuchen, die zugleich eine Bestätigung der Duclaux'schen bilden dürften, wurden stark eisenhaltige Sole benutzt, deren Chlorionengehalt durch fortgesetztes Auswaschen möglichst herabgedrückt war.

Versuch II.

Sol I — Fe_2O_3: 0,247 Proz.; Cl': 0,0096 „; $\varkappa_{18}$: 11,4 . 10^{-5}

	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ des Sols	des Filtrats
Sol vor der Filtration	$11,4 \times 10^{-5}$	
1. Fraktion	11,4	$10,8 \times 10^{-5}$
2. „	11,5	10,5
3. „	11,6	10,4
4. „	11,6	10,2
5. „	12,2	10,4
6. „	17,8	10,7
Rest	27,5	

Versuch III.

Sol I — Fe_2O_3: 0,3476 Proz.; Cl': 0,0063 „; $\varkappa_{18}$: 50,1 . 10^{-6}

	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ des Sols	des Filtrats
Sol vor der Filtration	$50,1 \times 10^{-6}$	
1. Fraktion	50,1	$38,8 \times 10^{-6}$
2. „	51,2	39,9
3. „	54,0	42,2
4. „	55,6	40,1
5. „	60,7	37,9
6. „	68,1	36,3
7. „	83,1	34,7
8. „	120,5	36,2
Rest	257,1	37,1

Beide Versuche zeigen übereinstimmend den Einfluß, den ein geringer Elektrolytgehalt auf das Hervortreten der Eigenleitfähigkeit der Mizelle ausübt. Die Schnelligkeit des Anstieges ist verschieden und scheint von zwei Faktoren bedingt zu sein, die sich gegenseitig unterstützen, einem hohen Eisengehalt und damit verbundenen relativ hohen Chlorgehalt der Mizelle einerseits, und einem niedrigen Chlorgehalt der intermizellaren Lösung andererseits. Die Leitfähigkeit des Filtrats hielt sich praktisch stets auf der Höhe wie zu Beginn des Versuches. Die geringen Schwankungen dürften ihre Erklärung in Zufälligkeiten und Versuchsfehlern finden.

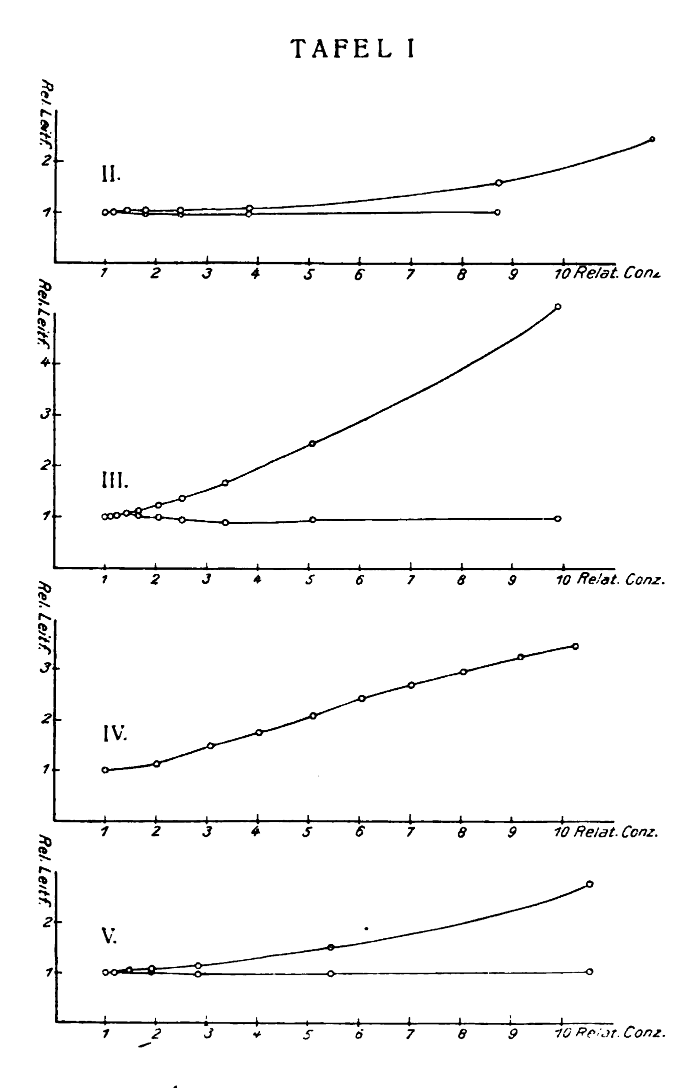
Versuch IV.

Sol I Fe_2O_3: 0,2388 Proz.
Cl': 0,0046 „
$\varkappa_{18}$: $44,9 . 10^{-6}$

Relative Konzentration des Sols	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ des Sols
1,00	$44,9 \times 10^{-6}$
2,02	50,0
3,08	66,0
4,02	77,7
5,10	93,5
6,05	108,1
7,02	121,0
8,04	132,6
9,18	144,6
10,2	155,0

Bei Versuch IV, an dem Messungen des Filtrats unterbleiben konnten, habe ich mich bemüht, durch eine etwas rationellere Art der Unterteilung der ganzen Meßreihe die Aufeinanderfolge der einzelnen Punkte gleichmäßiger zu gestalten. Während bei Versuch II, III und V die gesamten 250 ccm des Sols durch die Filtration in Fraktionen von je etwa 25 ccm zerlegt wurden, entstand Versuch IV in der Weise, daß der Filterinhalt sofort auf die Hälfte konzentriert wurde, dann auf ein Drittel, ein Viertel usw. Das Gewicht der Summe der Filtrate ergab in das Anfangsvolumen dividiert die in den Figuren II bis V die Abszissen bildenden relativen Konzentrationen mit dem Anfangsvolumen als Einheit. Die relativen Leitfähigkeiten wurden ganz entsprechend durch Division in die Anfangsleitfähigkeit erhalten.

TAFEL I



Versuche zur Kritik des Verfahrens.

Versuch V.

Sol I Fe_2O_3 : 0,3991 Proz.
Cl' : 0,0175 „
$\varkappa_{18}$: 9,1 . 10^{-5}

	Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ des Sols	des Filtrats	100 ccm des Filtrats enthalten Cl' g
Sol vor der Filtration	$9{,}1 \times 10^{-5}$		
1. Fraktion	9,1	$7{,}6 \times 10^{-5}$	0,0012
2. „	9,5	7,6	0,0011
3. „	9,9	7,6	0,0012
4. „	10,3	7,4	0,0012
5. „	13,7	7,5	0,0011
Rest	25,2	7,8	0,0011

In Versuch V wurde zur Ergänzung der Leitfähigkeitsmessungen die Analyse der Filtrate hinzugezogen. In Anbetracht der Kleinheit des jedesmal zur Verfügung stehenden Volumens von etwa 40 ccm sollen die in der vierten Kolonne stehenden Zahlen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, doch genügt die Uebereinstimmung im Verein mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen, um zu zeigen, daß das Filtrat wirklich in allen Stadien der Filtration die Gleichmäßigkeit der Zusammensetzung aufweist, die die Vorbedingung zur Anstellung der Adsorptionsversuche ist.

3. Die Bestimmung des Adsorptionsgleichgewichtes.

Das in der Einleitung erläuterte zweifache Prinzip der Gleichgewichtsverschiebung in kolloiden Lösungen ergibt von selbst eine Einteilung der Versuche in solche, bei denen diese Verschiebung durch Verdünnung nach bekannten Verhältnissen zu erfolgen hat, und in diejenigen, bei denen die Gleichgewichtsveränderung durch Zusatz von Elektrolyten hervorgerufen wird. Da nach H. Freundlich[1]) die Adsorption mit steigender Temperatur sich nur sehr wenig ändert, so konnte im vorliegenden Falle, wo in einem Raume mit sehr gleichmäßiger Temperatur gearbeitet wurde, dieser Einfluß unberücksichtigt bleiben. Da das durch Kollodiumfiltration vorgereinigte Eisenoxydsol bei der Filtration praktisch kein Eisen an das Filtrat abgibt, so ist

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 171.

man berechtigt, den Gesamteisengehalt des Hydrosols in Form von Fe_2O_3 als Absorbens anzusehen. Es wurde nur die Adsorption von Cl' untersucht, da dieses ein analytisch leicht zu bestimmendes Ion ist. Man ist dazu berechtigt, obgleich auch noch andere gleichfalls anwesende Ionen (z. B. H· bezw. $[NH_4]^{\cdot}$) adsorbiert werden, da jeder Stoff nach H. Freundlich's Befund für sich nach dem Gesetze $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ adsorbiert wird.

Von den in der Freundlich'schen Formel vorkommenden drei Größen soll nun im weiteren ausdrücken:

x die in 100 ccm des Sols in der Mizelle gebundenen Millimole Chlor (berechnet aus der Differenz des gesamten in 100 ccm enthaltenen und des analytisch im Filtrat bestimmten nicht gebundenen Chlors).

m das Gewicht in g des gesamten als Adsorbens in Rechnung gestellten Eisenoxyds Fe_2O_3 in 100 ccm.

c die auf 1 ccm der intermizellaren Lösung bezogene Gleichgewichtskonzentration der nicht gebundenen Chlorionen in Millimolen.

α) Versuche mit abnehmender Chloridkonzentration.

In einem ausgewaschenen, die Kollodiummembran nicht mehr oder nur noch ganz schwach anfärbenden Sol wurde durch Analyse der gesamte Chlor- und Eisengehalt bestimmt. Von diesem als Stammlösung dienenden Sol wurden mit Hilfe ausgewogener Pipetten sieben bis acht Lösungen nach abnehmenden Konzentrationen hergestellt, von der Stammlösung als Einheit ausgehend z. B. in den Verhältnissen:

Sol ccm	Wasser ccm	Relative Konzentration
250	—	1
200	50	0,8
150	100	0,6
125	125	0,5
100	150	0,4
75	175	0,3
50	200	0,2
25	225	0,1

Obwohl die Einstellung des Gleichgewichts, wie die Kontrolle durch Leitfähigkeitsmessungen ergab, sehr schnell stattfindet, wurden

Versuch VI.

Sol I Fe_2O_3: 1,281 Proz.
Cl′: 0,0571 „
$\varkappa_{18}$: 77,2 . 10^{-5}

	100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration		100 ccm Filtrat enthalten	Konzentration des Filtrates an Cl′ in Millimolen pro 1 ccm	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen bezogen auf 100 ccm Hydrosol	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen pro Gramm Fe_2O_3				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$		100 cm Filtrat enthalten
	m Fe_2O_3 g	Cl′ g	Cl′ g	c	x	$\frac{x}{m}$	log c	log $\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ ber.	des Sols	des Filtrats	Fe_2O_3 g
1	1,2960	0,0577	0,0091	0,00257	1,371	1,06	-2,5901	0,0243	1,07	77,2×10^{-5}	76,1×10^{-5}	0,0004
2	0,8640	0,0385	0,0069	0,00194	1,891	1,03	-2,7122	0,0135	1,02	63,0	62,0	0,0003
3	0,6483	0,0289	0,0060	0,00169	0,646	0,996	-2,7721	-0,0017	1,000	54,0	51,9	0,0004
4	0,5190	0,0231	0,0051	0,00144	0,508	0,978	-2,8416	-0,0096	0,974	48,4	45,3	0,0003
5	0,4321	0,0193	0,0054	0,00127	0,417	0,966	-2,8962	-0,0149	0,954	45,1	43,6	0,0001
6	0,3245	0,0145	0,0039	0,00110	0,299	0,921	-2,9586	-0,0356	0,932	37,5	36,5	0,0001
7	0,2595	0,0116	0,0033	0,00093	0,234	0,902	-3,0315	-0,0447	0,907	33,0	32,1	0,0001
8	0,2162	0,0096	0,0028	0,00079	0,191	0,884	-3,1024	-0,0534	0,883	29,3	28,4	0,0001

$\frac{1}{p} = 0,163$ $\beta = 2,83$

die Lösungen zur Vorsicht noch einige Tage sich selbst überlassen, und dann unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln die quantitative Filtration durchgeführt.

Vorstehende Tabelle und die Figuren VI zeigen, daß das Chlor im Hydrosol nicht einfach gelöst und zwischen Kolloid und Lösungsmittel im Sinne des Henry'schen Gesetzes verteilt ist, denn dann müßte das Verhältnis von $\frac{x}{m}$ zu c ständig dasselbe bleiben, d. h. die Kurve VIa müßte als gerade Linie durch den Koordinaten-Nullpunkt gehen. Dagegen zeigt die gute Uebereinstimmung der beobachteten mit den berechneten $\frac{x}{m}$-Werten und weiter die Geradlinigkeit der logarithmierten Funktion in Figur VIb, daß der Vorgang dem Adsorptionsgesetze völlig gerecht wird.

Die Konstanten $\frac{1}{p}$ und β wurden folgendermaßen berechnet. Da $\frac{1}{p}$ die Tangente des Neigungswinkels darstellt, den die logarithmierte Funktion $\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} . \log c$ mit der Abszissenachse bildet, so hat man die Differenz der Ordinaten, d. h. zweier beobachteter $\log \frac{x}{m}$-Werte durch die Differenz der Abszissen, der zugehörigen log c-Werte zu dividieren. Es ist also z. B.

$$\frac{1}{p} = \frac{\log \left(\frac{x}{m}\right)_1 - \log \left(\frac{x}{m}\right)_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

Da eine völlige Geradlinigkeit niemals erreicht wird, so weichen die errechneten Werte von $\frac{1}{p}$ oft stark voneinander ab, man erhält jedoch den besten Mittelwert, wenn man diese Kombination zweier Punkte der Versuchsreihe konsequent so oft durchführt, als es die Möglichkeit im mathematischen Sinne erlaubt. Man erhält also bei n Punkten: $\frac{n}{2}(n-1)$ verschiedene Werte von $\frac{1}{p}$, deren Mittelwert für die weiteren Berechnungen von β und $\frac{x}{m}$ zu benutzen ist.

Durch Einsetzen dieses $\frac{1}{p}$ in die Gleichung

$$\log \frac{x}{m} = \log \beta + \frac{1}{p} . \log c$$

erhält man für zwei zusammengehörige experimentell gemessene $\frac{x}{m}$ und c-Werte je ein besonderes β, z. B.

$$\log \beta_1 = \left(\frac{x}{m}\right)_1 - \frac{1}{p} . \log c_1$$

Versuch VII.

Sol I Fe_2O_3: 3,315 Proz.
Cl': 0,131 „
$\varkappa_{18}$: 70,0 . 10^{-5}

	100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration		100 ccm Filtrat enthalten	Konzentration des Filtrates an Cl′ in Millimolen pro 1 ccm	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen bezogen auf 100 ccm Hydrosol	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen pro Gramm Fe_2O_3				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$	
	m Fe_2O_3 g	Cl′ g	Cl′ g	c	x	$\frac{x}{m}$	log c	log $\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ ber.	des Sols	des Filtrats
1	3,4096	0,1347	0,0040	0,00113	3,687	1,081	—2,9469	0,0340	1,103	$70,0 \times 10^{-5}$	$43,7 \times 10^{-5}$
2	1,7046	0,0674	0,0036	0,00102	1,800	1,056	—2,9914	0,0236	1,067	37,1	36,4
3	0,6822	0,0270	0,0028	0,00079	0,683	1,001	—3,1024	0,0003	0,982	28,0	27,8
4	0,3407	0,0135	0,0022	0,00062	0,319	0,936	—3,2076	—0,0289	0,908	21,0	20,9
5	0,2730	0,0108	0,0020	0,00056	0,248	0,909	—3,2518	—0,0413	0,879	19,6	19,3
6	0,1704	0,0067	0,0016	0,00046	0,144	0,848	—3,3372	—0,0718	0,824	16,4	15,6
7	0,0683	0,0027	0,0010	0,00028	0,048	0,702	—3,5528	—0,1537	0,702	10,2	9,1
8	0,0342	0,00135	0,00066	0,00019	0,019	0,569	—3,7213	—0,2449	0,619	6,3	5,8

$\frac{1}{p} = 0,324$ $\beta = 9,94$

Der Mittelwert ergibt auch hier wieder das gesuchte β. Die Bildung des berechneten Adsorptionsquotienten $\frac{x}{m}$ aus einem gemessenen c-Werte ergibt sich nun einfach unter Benutzung des errechneten $\frac{1}{p}$ und β durch Einsetzen in die Adsorptionsformel, z. B.

$$\log \left(\frac{x}{m}\right)_1 = \log \beta + \frac{1}{p} \cdot \log c_1$$

Der fast geradlinige Verlauf der Adsorptionsisotherme des Versuches VI läßt noch keinen Schluß zu über die Form, die die Kurve in der Nähe des Nullpunktes des Koordinatensystems annimmt, wenn auch zu erwarten ist, daß der Abstieg ganz im Sinne der Freundlich'schen Gleichung erfolgt. Bei Anstellung des Versuches VII ging ich von der Annahme aus, daß die sehr weit getriebene Verdünnung eines sehr chlorarmen Sols diesen Teil der Kurve besser zur Geltung bringen würde. Die Konzentration wurde daher in den Grenzen von 1 bis 0,01 verändert. Die Ausführung ergab in der Tat einen starken Abfall, doch treten hier, wie die Darstellung der logarithmierten Funktion VIIb zeigt, schon beträchtliche Abweichungen von der Geradlinigkeit in der Weise auf, daß sie eine gegen die Abszissenachse schwach konkave Form der Linie hervorbringen, ein Fall, den auch H. Freundlich bei einigen seiner Adsorptionsversuche beobachtete. Dementsprechend ist auch die Uebereinstimmung der beobachteten mit den errechneten Werten von $\frac{x}{m}$ nicht mehr so gut wie in der vorigen Reihe, aber immerhin noch zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß bei so hohen Verdünnungen der Einfluß der unvermeidlichen Versuchsfehler stärker hervortritt.

Zu einem weiteren Versuche wurde ein Sol verwendet, daß durch Eintragen von Ammoniumkarbonat in Eisenchloridlösung erhalten war. Wie schon an anderer Stelle erwähnt wurde, stellt dieses Sol in bezug auf die Vorbehandlung ganz besondere Anforderungen, da es in weit höherem Maße als Sol I die Neigung zeigt, „durchs Filter zu gehen", eine Gefahr, die nur durch dauernde Ueberwachung des Filtrationsprozesses vermieden werden kann. Der Versuch wurde daher abgebrochen, wenn sich nach Ansammlung einer zur analytischen Untersuchung ausreichenden Menge des Filtrats die ersten Anzeichen einer Anfärbung des Filters zeigten.

Die Uebereinstimmung der gefundenen Werte von $\frac{x}{m}$ mit den berechneten ist auch hier eine gute. Die Figur VIIIb zeigt nur geringe Abweichung von der Geraden.

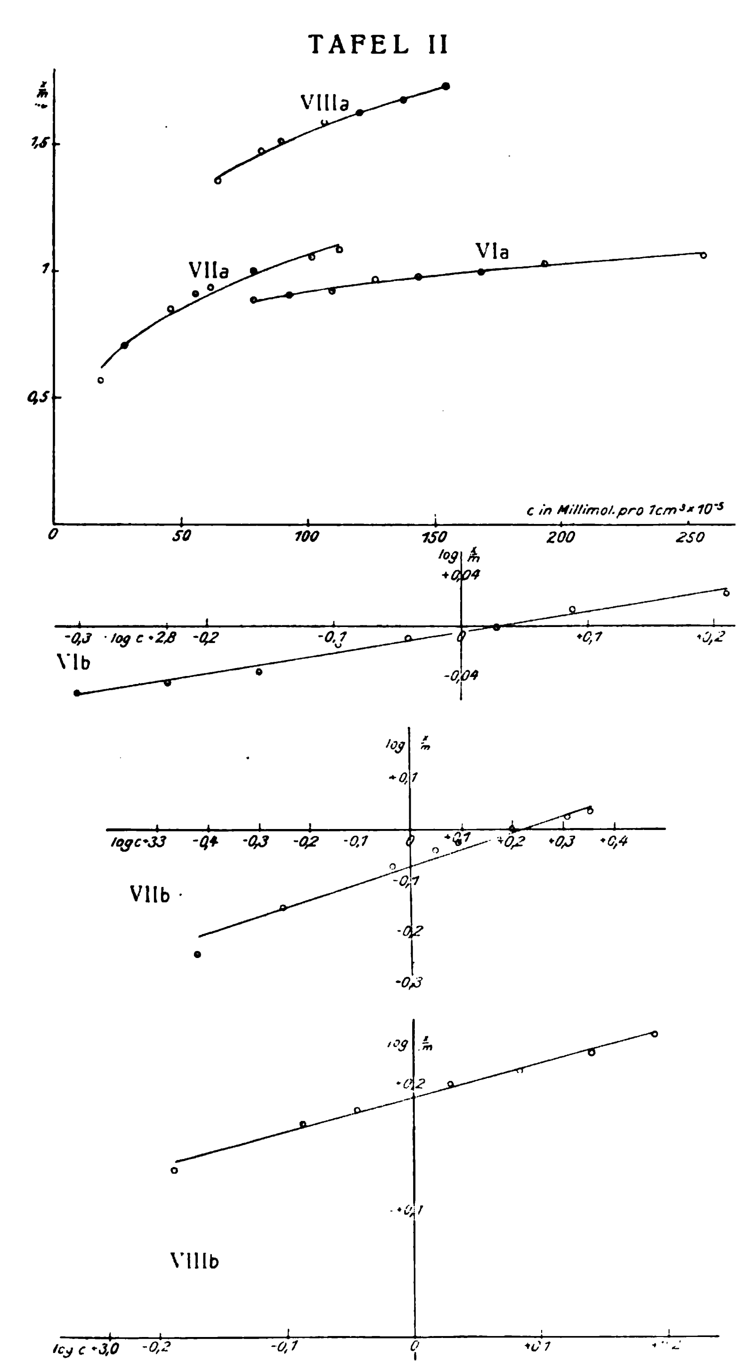
Versuch VIII.

Sol I Fe_2O_3: 1,337 Proz.
Cl': 0,0874 „
$\varkappa_{18}$: 52,5 . 10^{-5}

	100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration		100 ccm Filtrat enthalten	Konzentration des Filtrates an Cl' in Millimolen pro 1 ccm	Adsorbierte Menge Cl' in Millimolen bezogen auf 100 ccm Hydrosol	Adsorbierte Menge Cl' in Millimolen pro Gramm Fe_2O_3				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$		100 ccm Filtrat enthalten
	m Fe_2O_3 g	Cl' g	Cl' g	c	x	$\frac{x}{m}$	log c	$\log \frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ ber.	des Sols	des Filtrats	Fe_2O_3 g
1	1,3527	0,0884	0,0055	0,00155	2,339	1,729	−2,8094	0,2377	1,734	$52,5 \times 10^{-5}$	$51,8 \times 10^{-5}$	0,0008
2	0,8124	0,0531	0,0049	0,00138	1,360	1,674	−2,8595	0,2237	1,681	45,6	44,4	0,0004
3	0,5411	0,0354	0,0043	0,00121	0,877	1,621	−2,9161	0,2099	1,624	39,4	38,9	0,0003
4	0,4064	0,0266	0,0038	0,00107	0,643	1,583	−2,9698	0,1994	1,571	35,7	34,6	0,0001
5	0,2709	0,0177	0,0032	0,00090	0,409	1,510	−3,0443	0,1789	1,500	32,7	29,8	0,0001
6	0,2167	0,0142	0,0029	0,00082	0,319	1,471	−3,0873	0,1677	1,461	28,3	27,4	0,0001
7	0,1352	0,0088	0,0023	0,00065	0,183	1,357	−3,1878	0,1324	1,373	22,4	21,4	0,0001

$\frac{1}{p} = 0,268$ $\beta = 9,80$

TAFEL II



Versuche mit abnehmender Chloridkonzentration.

Da die Logarithmen der gemessenen c-Werte bei allen Versuchen ausnahmslos auf der Minusseite des Koordinatensystems zu finden sind, so würden die Geraden die Hauptachsen des Systems nur in ihrer Verlängerung schneiden, eine Eigenschaft, die die schematische Darstellung zum mindesten erschweren würde. Es wurden daher zu den gefundenen Logarithmen passende Werte addiert, die jedesmal auf der log c-Achse angegeben sind, und so eine Verschiebung des Koordinatensystems bewirkt, die allerdings wieder den Nachteil mit sich bringt, daß die Größe β nicht mehr unmittelbar aus der Figur abgelesen werden kann. Die in den Figuren ausgezogenen Kurven und Geraden stellen die Verbindungslinien der berechneten $\frac{x}{m}$ und log $\frac{x}{m}$-Werte dar, während die eingezeichneten Punkte die Abweichungen des Versuches erkennen lassen. Der Gehalt an Eisenoxyd im Filtrat der Versuche VI und VIII konnte, wie die Tabellen zeigen, für die Berechnung unberücksichtigt bleiben.

Durch diese Versuche ist zum ersten Male der unmittelbare Nachweis erbracht, daß für die Hydrosole das Adsorptionsgesetz ganz so wie für die gröberen Suspensionen gilt.

β) Versuche mit Chloridzusatz.

Die bisher beschriebenen Adsorptionsversuche stellen ins Quantitative übertragen den Auswaschprozeß dar, wie er sich bei der Reinigung kolloider Lösungen von Elektrolyten durch fortgesetztes Filtrieren und Wiederverdünnen, oder durch Dialyse abspielt. Sie lassen die quantitativen Verhältnisse in einem allerdings äußerst geringen Bruchteile dieses Prozesses erkennen und geben damit ein Bild von der Langsamkeit, mit der er verläuft. Der Charakter der Adsorption als eines physikalischen Vorganges, bei dem stoffliche Veränderungen nicht mitzuwirken haben, verlangt nun, daß sich der Prozeß auch umkehren lasse. Aus dem Auswaschprozeß wird ein Aufnahmeprozeß, wenn die Konzentration des Lösungsmittels beispielsweise durch Zusatz von Elektrolyten erhöht wird. Hierbei tritt zunächst eine praktische Schwierigkeit auf. Der Zusatz von Elektrolyten, wenn man sie nicht gerade in fester Form verwenden will, was in der Ausführung Unbequemlichkeiten mit sich bringt, erhöht durch das Hinzutreten des Lösungsmittels das Volumen des Sols, und verschiebt notwendigerweise bereits hierdurch das Anfangsgleichgewicht. Man kann aber, wie leicht einzusehen, diese Komplikationen dadurch unschädlich machen, daß man für jede Lösung derselben Versuchsreihe stets gleiche Volumina der Stammlösung mit immer demselben Volumen einer Elektrolytlösung von abnehmender Konzentration vermischt. In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden nun Lösungen der Filtration unterworfen, die sich zusammensetzen aus:

Stammsol ccm	Elektrolytlösung ccm	Relat. Konzentrat. des Elektrolyten
125	125	1
125	125	0,75
125	125	0,5
125	125	0,4
125	125	0,3
125	125	0,2
125	125	0,1
125	125	0 = Wasser

Als Zusätze wurden diejenigen Elektrolyte gewählt, die schon bei der Bildung der Sole mitwirkten oder durch Umsetzung aus den hydrosolbildenden Komponenten entstanden, d. h. Salzsäure bei Sol I und Ammoniumchlorid bei Sol II.

Versuch IX.

Fe_2O_3: 2,203 Proz.

Sol I Cl′: 0,119 „

Elektrolyt: HCl.

	Chlorzusatz in 100 ccm des Hydrosols	100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration		100 ccm Filtrat enthalten	Konzentration des Filtrates an Cl′ in Millimolen pro 1 ccm	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen bezogen auf 100 ccm Hydrosol	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen pro Gramm Fe_2O_3				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$	
	Cl′ g	m Fe_2O_3 g	Cl′ g	Cl′ g	c	x	$\frac{x}{m}$	log c	log $\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ ber.	des Sols	des Filtrats
1	0,0166	1,1207	0,0772	0,0108	0,00304	1,873	1,671	−2,5170	0,2231	1,676	$11,6\times10^{-4}$	$10,8\times10^{-4}$
2	0,0125	1,1207	0,0730	0,0081	0,00230	1,830	1,633	−2,6390	0,2130	1,627	$84,9\times10^{-5}$	$81,7\times10^{-5}$
3	0,0083	1,1207	0,0689	0,0062	0,00176	1,767	1,576	−2,7552	0,1977	1,582	62,1	59,6
4	0,0067	1,1207	0,0672	0,0054	0,00152	1,744	1,556	−2,8196	0,1920	1,557	53,9	51,5
5	0,0050	1,1207	0,0655	0,0046	0,00130	1,718	1,533	−2,8851	0,1856	1,533	45,9	43,3
6	0,0033	1,1207	0,0639	0,0039	0,00109	1,693	1,511	−2,9630	0,1791	1,504	39,8	36,9
7	0,0017	1,1207	0,0622	0,0034	0,00095	1,660	1,481	−3,0232	0,1706	1,482	32,2	30,9
8	—	1,1207	0,0605	0,0028	0,00080	1,628	1,453	−3,0980	0,1621	1,455	28,7	26,0

$\frac{1}{p} = 0,105$ $\beta = 3,09$

Der Chlorgehalt des verwendeten Sols war an sich ein ziemlich hoher. Infolgedessen sind die Aenderungen des Gesamtchlorionengehaltes der einzelnen Lösungen vor der Filtration relativ klein. Daß aber wirklich die Adsorption stattgefunden hat, zeigt sowohl die $\frac{x}{m}$ überschriebene Kolonne, in der dies Verhältnis von 1,67 bis auf 1,45 fällt, als auch jeder der acht Einzelversuche. Bei Punkt 1 beispielsweise stehen 16,6 mg zugesetzten Chlorions nur 10,8 mg im Filtrat gegenüber. Es wären also in 100 ccm des Sols 5,8 mg des zugesetzten Chlorions adsorbiert worden. In Wirklichkeit ist aber dieser Betrag noch größer, wie der Einzelversuch 8 zeigt, bei dem kein Zusatz erfolgte. Es finden sich hier im Filtrat 2,8 mg Chlorion, die aus dem Sol selbst stammen und also von dem Chlorgehalt jedes Einzelfiltrates abzuziehen wären, um zu ermitteln, wieviel von dem Zusatze adsorbiert wurde. Die Adsorption erfolgte sofort nach der Mischung, wie die Konstanz der Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Zusatze und nach Ablauf einiger Tage ergab. Die Figuren IX zeigen, daß die Aufnahme des Chlorions tatsächlich im Sinne des Adsorptionsgesetzes erfolgte.

Bedeutend langwieriger gestaltete sich die Durchführung des Versuches bei Sol II. Der Zusatz von Chlorammonium scheint einen bedeutenden Einfluß auf den Dispersitätsgrad der Lösung zu haben. Die Teilchen werden kleiner und erlangen damit wieder die ungünstige Eigenschaft, in das Filter einzudringen und somit auch in das Filtrat zu gelangen. Dies steht durchaus im Einklang mit den Ansichten J. Duclaux' über das mit abnehmendem Elektrolytgehalt verbundene Wachstum der Mizellen. Es erscheint durchaus logisch, daß die für eine quantitative Filtration günstigen Wirkungen des Auswaschprozesses ihr Gegenstück in dem umgekehrten Vorgang finden. Der erste in dieser Richtung unternommene Versuch mißlang denn auch völlig. Das vorher gut ausgewaschene Sol lief nach dem Zusatze des Chlorammoniums teilweise durch das Filter und vereitelte damit eine Trennung. Es wurde daher der Versuch gemacht, durch sehr lange Zeit fortgesetztes Auswaschen den Chlorgehalt eines Sol II möglichst herabzudrücken und dann den Zusatz des Chlorammoniums so zu beschränken, daß ein Durchlaufen durch die Membran nicht mehr zu befürchten war. Dies gelang nun allerdings, hatte dafür aber wieder zur Folge, daß die Versuchsbedingungen für die Auswertung eines Adsorptionsgleichgewichtes ungünstige wurden. Die geringen Verschiebungen des Gleichgewichtes in den einzelnen Lösungen verschwanden unter den Versuchsfehlern. Erst ein weiterer Versuch ergab gute Resultate.

Versuch X.

Fe_2O_3 : 0,849 Proz.

Sol II Cl' : 0,0483 „

Elektrolyt: $(NH_4)Cl$.

	Chlorzusatz in 100 ccm des Hydrosols	100 ccm Hydrosol enthalten vor der Filtration		100 ccm Filtrat enthalten	Konzentration des Filtrates an Cl' in Millimolen pro 1 ccm	Adsorbierte Menge Cl' in Millimolen bezogen auf 100 ccm Hydrosol	Adsorbierte Menge Cl' in Millimolen pro Gramm Fe_2O_3				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$	
	Cl' g	m Fe_2O_3 g	Cl' g	Cl' g	c	x	$\frac{x}{m}$	log c	log $\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ ber.	des Sols	des Filtrats
1	0,0101	0,8490	0,0584	0,0115	0,00325	1,321	1,556	−2,4882	0,1920	1,555	$60,1 \times 10^{-5}$	$45,3 \times 10^{-5}$
2	0,0075	0,8490	0,0558	0,0093	0,00261	1,314	1,548	−2,5835	0,1898	1,547	64,8	37,3
3	0,0040	0,8490	0,0523	0,0062	0,00174	1,302	1,533	−2,7586	0,1856	1,533	35,9	28,6
4	0,0030	0,8490	0,0513	0,0054	0,00152	1,296	1,526	−2,8197	0,1837	1,528	34,3	27,2
5	0,0020	0,8490	0,0503	0,0044	0,00124	1,296	1,526	−2,9082	0,1836	1,521	30,6	25,3
6	0,0010	0,8490	0,0493	0,0037	0,00103	1,287	1,516	−2,9861	0,1808	1,515	28,1	23,6
7	—	0,8490	0,0483	0,0029	0,00082	1,281	1,509	−3,0887	0,1786	1,507	25,9	23,0

$\frac{1}{p} = 0,0228$ $\beta = 1,77$

Figur X zeigt den fast völlig geradlinigen Verlauf der logarithmierten Funktion. Auffällig ist der geringe Wert von $\frac{1}{p}$. Eine Erklärung für diese anscheinende Anomalie soll an anderer Stelle versucht werden. Da keine Veränderung der Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Mischen von Sol und Elektrolyt und nach einigen Tagen festgestellt werden konnte, so muß angenommen werden, daß das Gleichgewicht sich sofort eingestellt hat.

b) Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichtes nach der *Dialysiermethode.*

Die von Th. Graham auf Grund der verschiedenen Diffusionsfähigkeit durch halbdurchlässige Membranen getroffene Einteilung gelöster Körper hat sich zwar unter der Fülle eines im Laufe mehrerer Jahrzehnte angewachsenen Forschungsmaterials nicht in dem Maße aufrecht erhalten lassen, daß sie ein exaktes Unterscheidungsmerkmal für den kolloiden oder kristalloiden Zustand der Materie abgeben könnte, vielmehr haben sich auch hier solche Uebergänge gezeigt, daß man von einer Heranziehung der Dialyse zur Klassifikation im einen oder anderen Sinne absehen mußte. An typischen Suspensionskolloiden, wie z. B. einigen Solen von Arsentrisulfid und Eisenhydroxyd beobachteten S. E. Linder und H. Picton[1]) wenn auch geringe, so doch deutlich wahrnehmbare Diffusionsvorgänge. Ebenso stellten W. R. Whitney und J. C. Blake[2]) an Goldsolen und S. Exner[3]) an einer Gummiguttsuspension Diffusionserscheinungen fest. Immerhin ist gerade bei den Kolloiden der Metalloxyde die Fähigkeit, solche Membranen zu durchdringen, so gering, daß sie, wie es ja Th. Graham vorschlug, zur Grundlage einer analytischen Trennung der Kolloidsubstanz von in ihr gelösten Elektrolyten gemacht werden kann.

Die bisher angestellten Filtrationsversuche erfordern nun im Hinblick auf die schon öfter erwähnten Bedenken einer Einwirkung der Kollodiummembran auf die Zusammensetzung des Sols und auch hinsichtlich des zur Filtration unbedingt nötigen Ueberdruckes eine Ergänzung durch die Dialyse, bei der diese Einwände fortfallen. Wenn es daher gelingt, in einer Dialysiervorrichtung von der gewöhnlichen Anordnung nur unter Verwendung des osmotischen Druckes eine Scheidung von Kolloidsubstanz und Lösungsmittel zu erreichen und

---

[1]) S. E. Linder und H. Picton, Journ. Chem. Soc. **87** (1906).
[2]) W. R. Whitney und J. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1339 (1904).
[3]) S. Exner, Ber. d. Wien. Akad. **56**, II, 116 (1867).

dieselbe Abhängigkeit der $\frac{x}{m}$ und c-Werte festzustellen, wie die Adsorptionsformel sie fordert und wie die Filtrationsmethode sie ergeben hat, so dürfte durch diese gegenseitige Kontrolle der Beweis der Brauchbarkeit beider Methoden erbracht sein.

1. Die Versuchsanordnung.

In der Durchführung gestaltet sich der Dialysierprozeß insofern etwas komplizierter, als er längere Zeit zum Ausgleich der im Innern und Aeußern der Membran herrschenden Konzentrationsunterschiede beansprucht, und auch durch das Hinzutreten des Dialysierwassers nicht die Einfachheit und Uebersichtlichkeit zeigt, die den Filtrierprozeß auszeichnet. Das hierbei beobachtete Prinzip ist folgendes: Aus dem in eine Pergamentzelle gebrachten Kolloid diffundiert der freie Elektrolyt so lange in das äußere Dialysierwasser, bis die Konzentrationsunterschiede der Lösung sich ausgeglichen haben. Die außen befindliche Flüssigkeit stellt dann die intermizellare Lösung J. Duclaux' dar, sie findet jedoch ihre Fortsetzung im Innern der Zelle in der Lösung derjenigen Elektrolytanteile, die nicht an die Mizelle gebunden sind. Als trennende Membranen haben sich Dialysierbecher von Schleicher & Schüll mit einem Inhalt von 75 ccm gut bewährt. Sie fanden Aufnahme in Bechergläsern von 300 ccm Inhalt, die zur Vermeidung von Verdunstung unter Glasglocken mit Wasserabschluß aufgestellt waren. Der geringe Inhalt der Pergamentbecher und eine größere Uebersichtlichkeit in der Berechnung lassen es vorteilhaft erscheinen, für jeden Einzelversuch dasselbe Volumen des Stammsols, aber mit verschiedenem Elektrolytzusatz, zu verwenden, und auch bezüglich der Menge des Dialysierwassers für alle Punkte der Versuchsreihe dieselbe Einheitlichkeit der Bedingungen zu beobachten.

2. Die Bestimmung des Gleichgewichtes.

Zur Ausführung des Versuches wurden genau wie bei Versuch IX gleiche Volumina eines Stammsols mit immer demselben Volumen nach fallenden Konzentrationen geordneter Elektrolytlösungen vermischt. Von diesen Gemischen erhielt jede Pergamentzelle 75 ccm, während das Becherglas 225 ccm des Dialysierwassers aufnahm. Der Konzentrationsausgleich vollzog sich in einem Zeitraume von etwa 14 Tagen und wurde durch Leitfähigkeitsmessungen im Innern und Aeußern der Membrane kontrolliert, die aber mit Rücksicht auf unvermeidliche Verluste an Flüssigkeit der Zahl nach möglichst beschränkt wurden.

Versuch XI.

Fe_2O_3 : 3,042 Proz.
Sol I Cl′ : 0,1402 „
Elektrolyt : HCl.

	Chlorzusatz	Absolute Mengen des Zelleninhalts vor der Dialyse		Absolute Menge des Chlors im Dialysat	Konzentration des Dialysats an Cl′ in Millimolen pro 1 ccm	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen	Adsorbierte Menge Cl′ in Millimolen pro Gramm Fe_2O_3				Spez. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$ nach dem Konzentrationsausgleich	
	Cl′ g	m Fe_2O_3 g	Cl′ g	Cl′ g	c	x	$\frac{x}{m}$	log c	log $\frac{x}{m}$	$\frac{x}{m}$ ber.	in der Zelle	im Dialysat
1	0,0162	1,1408	0,0688	0,0174	0,00164	1,450	1,271	−2,7852	0,1041	1,274	$54,7 \times 10^{-5}$	$53,5 \times 10^{-5}$
2	0,0122	1,1408	0,0648	0,0149	0,00140	1,408	1,234	−2,8539	0,0914	1,232	41,8	42,0
3	0,0081	1,1408	0,0607	0,0125	0,00118	1,359	1,191	−2,9281	0,0759	1,189	33,7	33,4
4	0,0065	1,1408	0,0591	0,0118	0,00111	1,334	1,169	−2,9547	0,0679	1,173	31,6	31,2
5	0,0049	1,1408	0,0575	0,0108	0,00101	1,317	1,154	−2,9957	0,0623	1,150	29,1	27,8
6	0,0032	1,1408	0,0558	0,0101	0,00095	1,291	1,131	−3,0223	0,0536	1,136	26,4	25,1
7	0,0016	1,1408	0,0542	0,0092	0,00087	1,269	1,113	−3,0605	0,0436	1,115	23,8	22,5
8	—	1,1408	0,0526	0,0083	0,00078	1,249	1,095	−3,1079	0,0393	1,089	21,7	21,7

$\frac{1}{p} = 0,211$ $\beta = 4,93$

Die Tabelle XI enthält die absoluten Mengen der in Aktion tretenden Stoffe in dem Gesamtsystem $225 + 75 = 300$ ccm jedes Einzelversuchs.

Es müssen diese Stoffe auf das Gesamtvolumen 300 ccm deshalb bezogen werden, weil zwischen Hydrosol im Dialysator und dem Außenwasser ein Konzentrationsausgleich stattfindet. Das Gleichgewicht stellt sich dann so dar, als ob ein Teil der Lösung (intermizellaren Flüssigkeit) von dem Hydrosole weggenommen worden wäre.

Das Adsorptionsgesetz tritt auch bei dieser Versuchsanordnung klar hervor, wie Figur XI zeigt. Um nun die völlige Identität der nach J. Duclaux abfiltrierten intermizellaren Lösung mit der nach Einstellung des Gleichgewichts das äußere Dialysierwasser bildenden Flüssigkeit zu erweisen, wurde noch folgender Versuch angestellt: Der Zelleninhalt von 75 ccm Volumen, der ja auch noch einen Teil der intermizellaren Lösung enthält, wurde wie gewöhnlich durch eine Kollodiummembran filtriert, und auch im Filtrat der Gehalt an Chlorionen festgestellt. Die nachstehenden Zahlen beziehen sich auf das Volumen 100 ccm und zeigen eine solche Uebereinstimmung, daß hierdurch der Beweis erbracht erscheint, daß die Kollodiummembran keine praktisch in Frage kommende Einwirkung auf das Kolloid ausübt, und daß weiter auch die Dialyse geeignet ist, zur Beantwortung der Frage nach der Existenz eines Adsorptionsgleichgewichtes beizutragen.

Die Zahlen zeigen außerdem, daß der Konzentrationsausgleich wirklich eingetreten war.

	In 100 ccm Dialysat sind enthalten Cl' g	In 100 ccm Filtrat sind enthalten Cl' g
1	0,00581	0,00574
2	0,00495	0,00490
3	0,00418	0,00420
4	0,00390	0,00386
5	0,00359	0,00360
6	0,00336	0,00336
7	0,00307	0,00307
8	0,00277	0,00282





IXa
Xa
Xa
IXa
XIa

c in Millimol. pro 1 cm³ × 10⁻⁵

0 50 100 150 200 250 300

IXb

log c + 2,8

Xb

log c + 2,8

XIb

log c + 3,0

TAFEL III Versuche mit Chloridzusatz.

C. Theoretische Schlußfolgerungen.

Die Verschiedenheiten, welche die beiden Konstanten $\frac{1}{p}$ und β der Freundlich'schen Formel in den einzelnen Versuchen zeigen, im Verein mit dem verschiedenen Verhalten der Sole während der Operationen, lassen es nicht unwichtig erscheinen, auf die Grenzen hinzuweisen, zwischen denen sich diese beiden Größen, speziell der Exponent $\frac{1}{p}$, bewegen können.

Was nun ganz allgemein ihre wechselnden Beträge anbetrifft, so durfte man von vornherein nicht erwarten, stets dieselben Zahlen zu finden. Da jedes Sol je nach seiner „Vorgeschichte" und Herstellung, auch wenn diese scheinbar unter denselben Bedingungen erfolgte, seine besondere Konstitution zeigt, so daß man ihm einen individuellen Charakter zusprechen muß, so kann man es hinsichtlich der Einheitlichkeit der Zusammensetzung auch nicht in Parallele stellen mit den „Adsorbentien", wie Holzkohle, Kieselgur, Kaolin, Meerschaum usw., an denen H. Freundlich und andere ihre Studien gemacht haben.

Bei seinen Versuchen mit derartigen Stoffen fand H. Freundlich für die Größe β Zahlen, die für ein bestimmtes Adsorbens und Adsorbendum konstant waren, aber im übrigen je nach der Natur des Adsorbens und des adsorbierten Stoffes innerhalb sehr weiter Grenzen schwankten. Bei der Adsorption verschiedener organischer Säuren durch Blutkohle ergaben sich z. B. Werte für β von 2,4 bis 43,4.

Die Höhe, die im allgemeinen die Adsorptionsgröße in den beschriebenen Versuchen zeigte mit Beträgen von 2,83, 9,94, 9,80, 3,09, 1,77, 4,93 darf nicht überraschen, bieten doch die Sole vermöge ihrer enormen Oberflächenentwicklung geradezu ideale Vorbedingungen für das Auftreten von Adsorptionen. Schwieriger ist zu erklären die Verschiedenheit der Größe $\frac{1}{p}$. H. Freundlich hat darauf hingewiesen, daß sich bei Adsorptionen nach dem System festflüssig für $\frac{1}{p}$ Zahlen ergeben, die etwa zwischen 0,1 bis 0,5 liegen, also echte Brüche sind.

Theoretisch ergibt sich daraus die Möglichkeit einer Veränderung in den Grenzen von 0 bis 1. Für den Grenzwert 1 würde nun die Adsorptionsformel in das Henry'sche Verteilungsgesetz übergehen:

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot c^1 \qquad \text{d. h.}$$

$$1. \qquad \frac{\frac{x}{m}}{c} = \beta$$

Für $\frac{1}{p} = 0$ würde man erhalten:

2. $$\frac{x}{m} = \beta$$

Der erstere Fall ist die nach Ansicht von W. Nernst spezialisierte Form der Freundlich'schen Formel; er deutet einen Lösungsvorgang an.

Der zweite Ausdruck würde besagen: die beiden Größen x und m sind in ein festes, durch β ausdrückbares Mengenverhältnis getreten. Ihre gegenseitige Beziehung gehorcht also dem Gesetze der konstanten Proportionen, d. h. es liegt eine chemische Verbindung vor. Die eigentlichen Adsorptionen finden also ihre Grenzen in Lösung und chemischer Verbindung, zwischen denen sie alle Exponentialwerte von 0 bis 1 annehmen können[1]).

Der abnorm niedrige Wert von $\frac{1}{p} = 0{,}026$ bei Versuch X deutet nun vielleicht die Möglichkeit an, daß dieser Fall dem einer chemischen Verbindung schon ziemlich nahe liegt. Da in einer chemischen Verbindung der höchste Dispersitätsgrad vorliegt, so wurde vermutet, daß $\frac{1}{p}$ auch mit diesem abnehmen könnte, daß also da, wo $\frac{1}{p}$ am kleinsten ist, auch die Teilchengröße auf das geringste Maß herabgegangen ist.

Eine nach dieser Richtung hinzielende ultramikroskopische Untersuchung des Sols konnte zwar volle Gewißheit hierüber nicht bringen, doch hat sie unmittelbar die großen Unterschiede im Dispersitätsgrade von Sol I und Sol II gezeigt.

Ein von der Firma Carl Zeiss für die Untersuchungen freundlichst zur Verfügung gestelltes Spaltultramikroskop nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy zeigte folgendes:

Sol I (ausgewaschen) sehr heller Lichtkegel, Hauptmasse der kleinen Teilchen sehr gut definiert, in lebhafter Brown'scher Bewegung.

Sol I (nicht ausgewaschen) Lichtkegel schwächer. Die kleinen Teilchen sind weniger gut auflösbar.

Sol II (ausgewaschen) Lichtkegel sehr schwach, bläulich, Teilchen undefiniert und nicht im einzelnen an ihren Beugungsscheibchen zu erkennen.

Sol II (nicht ausgewaschen) Gesichtsfeld fast leer, Lichtkegel kaum zu erkennen.

Vereinzelte größere Teilchen von starker Leuchtkraft waren in allen vier Solen zu erkennen.

---

[1]) Vgl. R. Marc, Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 64—66 (1911).

Diese Untersuchungen bestätigen die Verschiedenheit der Sole, die sich beispielsweise in der Schwierigkeit äußert, Sol II in einen für die Filtration brauchbaren Zustand zu bringen. Die Teilchen scheinen bedeutend kleiner zu sein als bei Sol I, was sich ja ohne weiteres aus der verschiedenen Herstellungsart erklären ließe. Die Untersuchungen zeigen aber auch die Richtigkeit der Duclaux'schen Ansicht von dem Wachsen der Teilchen unter dem Einfluß des Auswaschprozesses.

Die vorliegende Arbeit hat die Gültigkeit des Adsorptionsgesetzes, speziell für das Graham'sche Eisenoxydsol, ergeben, und sollte damit eine chemisch-analytische Ergänzung zu den Berechnungen H. Freundlich's und Wo. Ostwald's liefern.

Die Ultrafiltration hat sich auch hierbei als wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung des Kolloidzustandes bewährt. Ihre Verwendbarkeit zur Untersuchung weiterer Sole in der angegebenen Richtung kann danach nicht zweifelhaft sein.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der „Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiberg i. Sa." in der Zeit von Mai 1910 bis ebendahin 1911 ausgeführt.

Sie wurde mir ermöglicht durch das weitgehendste Entgegenkommen meines verehrten Chefs, des

Herrn Professor Dr. Joh. Paeßler

Vorstand der „Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie".

Ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen, ist mir eine willkommene Pflicht.

November 1911.

Studien über Pflanzenkolloide.

I. Die Lösungsquellung der Stärke bei Gegenwart von Kristalloiden.

Von Max Samec. (Eingegangen am 3. Novbr. 1911)

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung der biologischen Versuchsanstalt in Wien.)

Unsere Kenntnis der Eiweißkörper hat durch die konsequente und planmäßige Arbeit der letzten 15 Jahre eine ungeahnte Förderung erfahren. Während die systematischen Studien über den Eiweißabbau die Proteine im wesentlichen als Komplexe von Amidosäuren erkennen ließen, gelang es bei den Beobachtungen der kolloiden Eigenschaften derselben Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, welche in ihren Hauptzügen in dem allgemeinen physikochemischen Verhalten des Eiweißmoleküls eine befriedigende Erklärung finden. Wenn auch das überaus mannigfache System der physikochemischen Zustandsänderungen dieser wichtigen Biokolloide noch lange nicht lückenlos ineinander gefügt werden kann, sind wir doch namentlich durch die Untersuchungen Wo. Pauli's[1] und seiner Mitarbeiter am Serumalbumin bzw. Glutin, W. B. Hardy's[2] am Globulin, T. B. Osborne's[3] am Edestin, E. Lacqueur und O. Sackur's[4] am Kasein, T. B. Robertson's[5] am Kasein, H. E. Roaf's[6] am Hämoglobin, ferner durch die Studien G. Bredig's[7],

[1]) Wo. Pauli, Untersuchungen über physikalische Zustandsänderungen der Kolloide, I—XII. Seit 1898 veröffentlicht z. T. in Pflüger's Arch., z. T. in Hofmeister's Beitr. und in der Biochem. Zeitschr.; s. a. Referate in Koll.-Zeitschr. **3** u. ff.

[2]) W. B. Hardy, Journ. of Physiol. **24**, 288 (1899).

[3]) T. B. Osborne, Zeitschr. f. physiol. Chem. **33**, 240 (1901).

[4]) E. Lacqueur und O. Sackur, Hofmeister's Beitr. **3**, 193 (1903).

[5]) T. B. Robertson, Journ. of Physic. Chem. **11**, 542 (1907) und **12**, 473 (1908), ferner Journ. of. Biolog. Chem. **5**, 317 und **5**, 417 (1908).

[6]) H. E. Roaf, Quaterly Journ. of Experiment. Physiol. **3**, 171 (1910) und **3**, 75 (1910).

[7]) G. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. **51** (1898) und Zeitschr. f. Elektr. **6**, 33 (1899).

K. Spiro's[1]), Wo. Ostwald's[2]) und L. Michaelis'[3]) imstande, eine Reihe von kolloiden Veränderungen der Proteine aus der Salzbildung zwischen dem amphoter reagierenden Eiweißmolekül und einer Säure bzw. Base zu erklären. Einen besonderen Fortschritt in dieser Hinsicht bedeutet Wo. Pauli's[4]) Annahme, daß das ionische Eiweiß viel stärker hydratisiert ist, als das elektrisch neutrale, und daß das Wasserbindungsvermögen der Eiweißkörper bzw. die Resistenz derselben bei allen Veränderungen, die unter Wasseraufnahme oder -abgabe erfolgen, variieren muß, je nachdem sich die Proteine im ionisierten oder ungeladenen Zustande an den gegebenen Vorgängen beteiligen. In mehreren Arbeiten aus Wo. Pauli's[5]) Institut wurde die Abhängigkeit der Ionisation und Hydratation des Albumins und Glutins von der Gegenwart und der Konzentration der H- bzw. OH-Ionen studiert und das gesammelte Material zu einer Menge von theoretisch und biologisch wichtigen Folgerungen verwertet.

Es war nun höchst verlockend, die reichen Erfahrungen und die ausgebildete Methodik dieser Richtung der Eiweißforschung zur genaueren Charakterisierung anderer Biokolloide, vor allem der Kohlehydrate zu verwerten. Ein solcher Versuch erscheint von vornherein nicht aussichtslos, da die kolloiden Kohlehydrate, wie dies von ihrem bestuntersuchten Vertreter, der Stärke, lange bekannt ist, eine Reihe von Zustandsänderungen erfahren, an welchen die Wirksamkeit anderer Faktoren gut beobachtet werden kann. Tatsächlich wurde der Prozeß der Stärkelösung[6]) [7]), die Gerinnung filtrierter Stärkelösungen[6]) [8]), die Viskosität[9]) und die optische Drehung[10]) derselben, ihr ultramikro-

---

1) K. Spiro, Hofmeister's Beitr. **5**, 276 (1904).

2) Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. **3**, 581; Arch. f. d. ges. Physiol. **119**, 581 (1906) und Koll.-Zeitschr. **2**, 108 (1908).

3) L. Michaelis, Biochem. Zeitschr. **19**, 181 (1909), vgl. H. Handovsky, Fortschritte in der Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden 1911).

4) Wo. Pauli, Koll.-Zeitschr. **6**, 241 (1910).

5) Wo. Pauli und H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. **18**, 340 (1909) und **24**, 239 (1910); H. Handovsky, ibid. **25**, 510 (1910); R. Chiari, ibid. **33**, 167 (1911); K. Schorr, ibid. **37**, 424 (1911).

6) E. Fouard, Compt. rend. **146**, 285, 978 (1908); ibid. **147**, 813 (1908).

7) A. Fernbach und J. Wolff, ibid. **145**, 261 (1907) und **141**, 1046 (1905).

8) E. Fouard, ibid. **147**, 931 (1908).

9) A. Fernbach und J. Wolff, ibid. **140**, 1403 (1905) und **143**, 363, 380 (1906).

10) E. Fouard, ibid. **148**, 502 (1909) und **147**, 813 (1908).

skopisches Verhalten[1]), die elektrische Ueberführung[2]), ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Laugen[3]), Salzen[3]) und Farbstoffen[4]) vielfach erfolgreich studiert. Aus diesen Arbeiten geht übereinstimmend hervor, daß die Beständigkeit der Stärkelösungen und ihr physikochemisches Verhalten in hohem Grade durch die Gegenwart von Elektrolyten in der Lösung beeinflußt wird. Es ist daher nicht zu verwundern, daß auch die Stärkequellung, in der wir die einsetzende Lösung zu erblicken haben, in elektrolythaltigen Medien anders verläuft als in reinem Wasser[5]).

Als System von zentral angeordneten Trichiten[6]) mit dazwischen liegenden Hohlräumen, ist das Stärkekorn durch eine intensive kapillare Imbibitionsfähigkeit ausgezeichnet, auf Grund deren es eine bedeutende Menge von Flüssigkeiten aufnehmen kann, so außer Wasser (45 %) Glyzerin, Alkohol, Farbstoff- und Salzlösungen. Diese „Porenquellung" beansprucht an und für sich theoretisches Interesse vor allem deshalb, weil man durch Austrocknen der gequollenen Körner zum ursprünglichen Zustande derselben gelangen kann und dadurch in der Lage ist, den biologisch so wichtigen Quellungsprozeß im Sinne des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zu analysieren (H. Rodewald[7]).

Prinzipiell verschieden von dieser reversiblen Wasseraufnahme ist die zur Verkleisterung führende Quellung der Stärke (Lösungsquellung [A. Meyer[8])][9]), bei welcher größere Wassermengen in die Amylosetrichite eindringen und daselbst in festerer Bindung gehalten werden.

Während die erste Art der Quellung bei jeder Temperatur eintreten kann, ist die Lösungsquellung in Wasser an eine bestimmte höhere Temperatur gebunden (bei verschiedenen Stärkearten zwischen

---

1) E. Fouard, ibid. **146**, 978 (1905); Z. Gatin-Grużewska, A. Mayer und G. Schaeffer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **64**, 599 (1908).

2) F. Botazzi, Atti R. Acad. dei Lincei Roma **18** II, 87 (1909).

3) E. Demoussy, Compt. rend. **142**, 933 (1906).

4) H. Fischer, Beihefte z. bot. Centr. Bl. 1905, 409; vgl. auch E. Fouard, Koll.-Zeitschr. **4**, 185 (1909).

5) Literatur siehe Seite 126.

6) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895), 116.

7) H. Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke (Kiel und Leipzig 1896).

8) A. Meyer, l. c. 129.

9) Der kürzeren Ausdrucksweise zuliebe brauchen wir im Laufe der folgenden Ausführungen häufig den Ausdruck „Quellung" für Lösungsquellung.

55 und 70°C), bei welcher die Stärkekörner unter bedeutender Volumvergrößerung ihre charakteristische Gestalt, die Schichtung und die Doppelbrechung verlieren und unter konstanter Volumvergrößerung mit einander zum Kleister verkleben[1]).

Nach übereinstimmenden Beobachtungen einer Reihe von Autoren kann bei Gegenwart mancher Salze, ferner in Säuren und Laugen die Lösungsquellung auch bei gewöhnlicher Temperatur eintreten. So wirkte nach P. Béchamp[2]) und F. Mohr[3]) das Zinkchlorid, nach C. Payr[4]) das Zinnchlorid, nach F. A. Flückiger[5]) Kalziumchlorid, nach W. Kopsch[6]) Zinnchlorür und Kaliumjodid, nach späteren Ausführungen von F. A. Flückiger[7]) Kalziumazetat, Natriumazetat, Kalium- und Natriumnitrat, Kaliumtartrat und Chloralhydrat[8]) [9]), nach E. Meusel[10]) das Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Kalzium- und Bariumrhodanid, nach A. Meyer[11]) das Kalziumnitrat bei gewöhnlicher Temperatur quellend auf Stärke, während Gummi, Zucker und Glyzerin[12]) diese Fähigkeit entbehren. Ein wirksames Quellungsmittel stellt nach Untersuchungen F. Musset's[13]) auch das Chloroform bei Gegenwart von Chlorzink vor. E. Meusel fand ferner, daß 20 prozentige Salzlösungen eine sofortige und vollständige Quellung verursachen, während 10 prozentige Flüssigkeiten tagelang ohne makroskopisch sichtbaren Einfluß bleiben. Interessant ist seine Angabe, daß mehr als 30 Proz. Kalziumchlorid das Stärkekorn wieder unbeeinflußt läßt. A. Meyer[14]) konnte diese Beobachtungen im wesentlichen bestätigen; er gibt ferner an, daß die Stärke in einer gesättigten Pottaschelösung selbst bei 100° nicht aufquillt. Auch Laugen und Säuren bilden treffliche Quellungsmittel für Stärke, doch

[1]) A. Meyer, l. c. 134—135.

[2]) P. Béchamp, Compt. rend. **50**, 1211 (1856).

[3]) F. Mohr, Liebig's Ann. d. Chemie **115**, 211 (1860).

[4]) C. Payr, Journ. f. prakt. Chem. **69**, 425 (1856).

[5]) F. A. Flückiger, Vortr. i. d. Jahresversammlg. des schweiz. Apotheker-Vereines in Bern, 20. Sept. 1860.

[6]) W. Kopsch, Ueber die Löslichkeit des Stärkemehls und sein Verhalten zum polarisierten Licht (Zürich 1862) **1**, 33.

[7]) F. A. Flückiger, Lehrbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches (Berlin 1867), 725.

[8]) F. A. Flückiger, Arch. d. Pharm. **145**, April 1871.

[9]) E. Mauch, ibid. **240**, 166.

[10]) E. Meusel, Die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reaktionen (Gera 1886). Alle zitiert nach A. Meyer, l. c.

[11]) A. Meyer, l. c. 20.

[12]) F. Musset, Chem. Centr. **2**, 703 (1896).

[13]) A. Meyer, l. c. 20.

gehen dabei weitgehende chemische Veränderungen mit der Amylose vor sich.

In allen beschriebenen Prozessen läßt sich eine unverkennbare Aehnlichkeit zwischen der Salzwirkung auf die Stärkequellung und der von F. Hofmeister[1]), Wo. Pauli[2]), Wo. Pauli und P. Rona[3]), P. v. Schröder[4]), K. Spiro[5]) und Wo. Ostwald[6]), studierten Quellung der Gelatine in Elektrolytlösungen konstatieren. Soweit die Beobachtungen reichen, steigern mit Ausnahme des Azetats sämtliche die Lösungsquellung der Stärke fördernden Kristalloide auch die Quellbarkeit der Gelatine.

Diese weitgehende Analogie in der Wirkung der Salze auf die Quellung der Stärke und der Gelatine ist umso interessanter, als die beiden verglichenen Kolloide zwei chemisch verschiedenen Verbindungstypen angehören und wir mit Rücksicht auf die von H. Bechhold und J. Ziegler[7]) festgestellten Unterschiede im Verhalten der Gelatine und der Agargallerte gegenüber Natriumchlorid, Traubenzucker und Glyzerin, größere Abweichungen der Salzeinflüsse auf so verschiedene quellende Substanzen erwarten durften. Ein planmäßiges Studium der Stärkequellung in Kristalloidlösungen ließ daher nicht nur einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis der kolloiden Eigenschaften dieses wichtigen Kohlehydrates erhoffen, sondern konnte möglicherweise auch weitere Anhaltspunkte für die theoretische Deutung der Gallertenquellung in Salzlösungen liefern.

Methodik.

Um einen exakten Vergleich zwischen der Quellungsfähigkeit der Stärkesphärokristalle in reinem Wasser und in verschiedenen Kristalloidlösungen zu ermöglichen, mußte jede Beobachtung unter gut reproduzierbaren Temperaturbedingungen durchgeführt werden können. Man konnte hierzu die Stärkekörner bei der gleichen Temperatur mit Wasser und mit Salzlösungen in Berührung bringen und durch Ermittlung der

[1]) F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **28**, 210 (1891).

[2]) Wo. Pauli, Pflüger's Arch. **71**, 333 (1898).

[3]) Wo. Pauli und P. Rona, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 1 (1902).

[4]) P. v. Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 75 (1903).

[5]) K. Spiro, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 276 (1904).

[6]) Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. **108**, 563 (1905); **109**, 277 (1905) und **3**, 581 (1906); vgl. Wo. Pauli, Allgemeine Physikochemie der Zellen und Gewebe (Wiesbaden 1907).

[7]) H. Bechhold und J. Ziegler, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 105 (1906).

Gewichtszunahme den Grad der Quellung feststellen — analog wie F. Hofmeister und Wo. Ostwald beim Studium der Gelatinequellung vorgegangen sind. Für die Stärkeuntersuchung erscheint diese Methode besonders wertvoll, da man durch Variation der Temperatur sowohl die kapillare bzw. endosmotische Imbibition als auch die Lösungsquellung einleiten kann. Versuche dieser Art sind im Gange, doch ergaben sich hierbei so viele experimentelle Schwierigkeiten, daß vorläufig über sie noch nicht berichtet werden kann.

Eine andere Arbeits-Methode bestand in der Ermittlung der Temperatur, bei welcher im reinen Wasser oder in Salzlösungen die Lösungsquellung eintritt.

Das Verhalten der Stärke in verschieden warmem Wasser ist wiederholt studiert worden, wobei das mikroskopische Bild in erster Linie Gegenstand des Interesses war. So erwärmte Ed. Lippmann[1]) Stärkekörner langsam mit Wasser, beobachtete die mikroskopischen Veränderungen und stellte für verschiedene Stärkearten die Temperatur der gleichen Zustandsänderung fest. Das erste Aufquellen läßt sich je nach dem untersuchten Material zwischen 37,5 ^{0} und 66,2 ^{0} beobachten; der Beginn der Verkleisterung, das ist der Augenblick, in dem einzelne Körner in eine formlose Masse übergegangen sind, fällt zwischen 57,5 ^{0} und 67,5 ^{0}. Die mikroskopischen Bilder der Stärkekörner bei verschiedenem Grade der Quellung sind in A. Meyer's[2]) Monographie in trefflicher Weise wiedergegeben.

Der Vergleich der mikroskopischen Bilder während der Lösungsquellung kommt für uns ebenfalls kaum in Betracht, da eine exakte Temperaturbestimmung der Lösung unter diesen Verhältnissen nur mit einem außerordentlichen technischen Aufwand durchführbar wäre. Ebensowenig konnte das Verschwinden der Doppelbrechung als Vergleichspunkt herangezogen werden.

Wir gingen für die Ermittlung einer brauchbaren Messungsmethode von der Tatsache aus, daß es sich im zu untersuchenden Quellungsprozeß um die Bildung einer Lösung zwischen Amylose (oder einem hydrolytischen Abbauprodukte derselben) und Wasser handelt, welche in Form höchst viskoser Tropfen gegen die Außenflüssigkeit abgegrenzt bleibt. Da sich bei dieser Zustandsänderung das Lichtdurchlaßvermögen und der Brechungsindex der schwebenden Teilchen ganz bedeutend verändert, würde sich eine Linse mit einer Suspension von

[1]) Ed. Lippmann, Journ. f. prakt. Chem. 83, 51 (1861).

[2]) A. Meyer, l. c. Tafel VIII.



gequollenen Stärkekörnern als Füllmaterial wesentlich anders verhalten, als eine solche mit kapillar imbibierten Sphärokristallen.

Wir brachten dieser Ueberlegung folgend die Stärkesuspension in eine 30 cm lange, 1,5 cm breite Eprouvette und hielten die Körner durch konstantes Rühren in der Schwebe. Als Rührer diente ein am unteren Ende eines 0,2 ° anzeigenden Thermometers befestigtes Platinblech, welches sich in der Eprouvette eben noch bequem auf und ab bewegen ließ. Das Thermometer wurde durch eine Exzenterscheibe, die von einer Turbine in Rotation versetzt wurde, so rasch auf- und abwärts bewegt, daß die Stärkekörner in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilt blieben. Während aller Versuche blieb die Rührgeschwindigkeit konstant. Die Eprouvette tauchte in ein 2 Liter fassendes mit Wasser gefülltes Becherglas, welches erwärmt werden konnte. Durch eine Linse wurde ein verkleinertes Bild einer 16kerzigen Glühlampe innerhalb der Stärkesuspension erzeugt und dieses im verfinsterten Zimmer durch ein Fernrohr betrachtet. Der Beobachter war durch Schirme gegen die Lichtquelle gedeckt und konnte, ohne die Beobachtung zu unterbrechen, jederzeit die Turbine regulieren. Zwischen der Lampe und der Linse befand sich ein rubinrotes Glas, eine Einrichtung, welche die Exaktheit der Beobachtung erhöhte und die Ermüdung der Augen wesentlich hintanhielt.

Bei einer Aufschlämmung ungequollener Stärkekörner zeigt sich dem Beobachter ein scharfes Bild des Kohlenfadens, welches sich vorzüglich von der mattglasartigen Umgebung abhebt. Es ändert am Bilde gar nichts, ob man sehr wasserarme oder völlig kapillar imbibierte Stärkekörner untersucht. Erwärmt man das ganze System, so läßt sich zunächst keine Veränderung wahrnehmen, bis plötzlich — für unsere Stärke gegen 60 ° — die Glühlampenfäden wie angeschwollen erscheinen und das ganze Bild unscharf und verschwommen geworden ist. Um genau den Moment zu fixieren, in dem die Temperatur abgelesen werden sollte, brachten wir die Glühlampe in eine derartige Lage, daß je zwei, eine Schlinge bildende Fäden im Bilde ganz nahe zusammen kamen und daß man zwischen denselben eben noch den schwach beleuchteten matten Grund sehen konnte. Beim Anschwellen der Konturen kommt es bald so weit, daß sich die zwei Schlingenfäden zu berühren scheinen und die Schlinge zu einer langgezogenen elliptischen Fläche geworden ist. (Fig. 1 und 2.)

Diese Erscheinung ließ sich am deutlichsten wahrnehmen, wenn in 100 g Wasser 0,75 g Stärke suspendiert waren, weshalb wir dieses Verhältnis bei allen Versuchen eingehalten haben. Bei einem höheren

Stärkegehalte ist das Glühlampenbild zu schlecht sichtbar, bei einem niedrigeren die Veränderung der Konturen nicht gut genug zu beobachten. Auf die „Quellungstemperatur" selbst hat allerdings das Verhältnis zwischen Wasser und Stärke mindestens in den Grenzen 100:0,4 bis 100:1,2 keinen Einfluß.

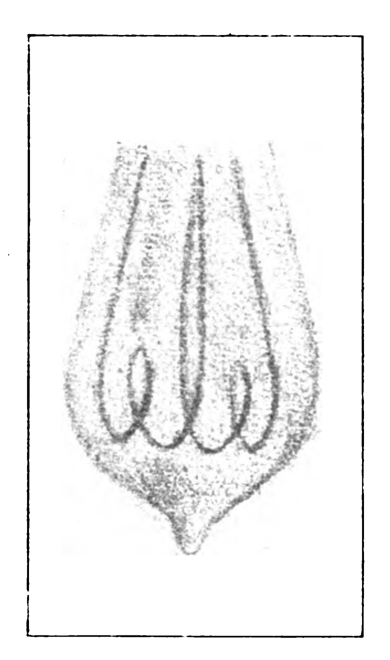


Fig. 1
Das Bild der Glühlampe bei ungequollener Stärke (zehnfach vergrößert)

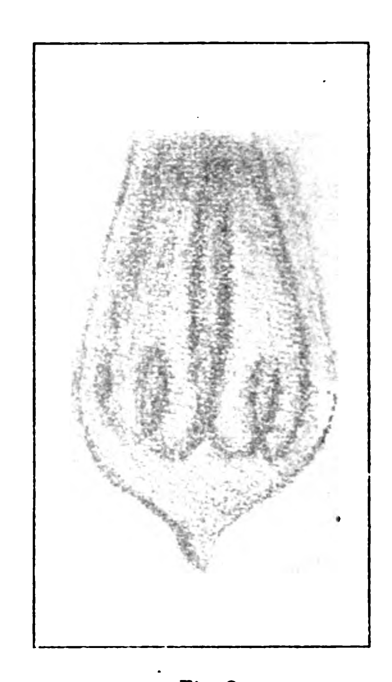


Fig. 2
Dasselbe im Momente der beginnenden Quellung

Wenn auch durch die beschriebene Anordnung der Vergleichspunkt sehr genau fixiert ist, so liegt doch eine gefährliche Fehlerquelle der Methode darin, daß der Quellungsprozeß einen zeitlich verlaufenden Vorgang repräsentiert und daß sein Studium nach „Punkten" nur dann richtige Werte liefern kann, wenn die Geschwindigkeit des betrachteten Prozesses bei allen Versuchen gleich bleibt.

Eine Aenderung derselben konnte jedoch bei uns keinen großen Fehler bedingen, da wir in der Trübung des Glühlampenbildes ziemlich den Beginn des Wassereintrittes erblicken. Es genügt tatsächlich eine makroskopisch gar nicht wahrnehmbare Veränderung des Stärkekorns um bei der beschriebenen Versuchsanordnung die charakteristischen

optischen Differenzen hervorzubringen. Der sichtbare Quellungsbeginn aber ist strenge an eine bestimmte Temperatur gebunden und es gelang uns selbst durch stundenlanges Erwärmen auf eine um 1—2° niedrigere Temperatur nicht, die Konturschwellung im Bilde des glühenden Fadens herbeizuführen. Jedenfalls ist ein kontinuierlicher Uebergang der „Porenquellung" in Lösungsquellung — wenn er auch vorhanden — bei unserer Versuchsanordnung nicht störend in den Vordergrund getreten.

Eine eingehende Berücksichtigung verdiente die „Porenquellung" bei unseren Untersuchungen jedoch deshalb, weil ein völlig imbibiertes Korn viel bessere Chancen für die Lösungsquellung findet, als ein lufttrockenes. Wir fanden regelmäßig bei einer frisch bereiteten Stärkeemulsion namentlich in Salzlösungen um 2—3° höhere Quellungswerte, als bei Verwendung länger mit Wasser in Berührung gewesener Stärkekörner[1]).

Um den bei allen Wärmeumwandlungen der Kolloide beachtenswerten Einfluß der thermischen Vorgeschichte auch bei der Stärkequellung kennen zu lernen, brachten wir bei einem Versuche die Stärkesuspension in Wasser von 15° und erwärmten sie so langsam, daß das Gemisch in einer Stunde die Temperatur von 60° erreichte. Als Quellungstemperatur fanden wir 60,6°. Bei einem weiteren Versuche versenkten wir die Eprouvette mit der Stärke in ein Wasserbad von 61° und ließen die Temperatur mit der gleichen Geschwindigkeit steigen, wie beim vorigen Versuche. Die Quellungstemperatur betrug jetzt 59,8°. Es folgt aus diesen beiden Bestimmungen die auffallende Tatsache, daß beim langsamen Temperaturanstieg ein höherer Quellungspunkt gefunden wird, als bei raschem Anwärmen.

Um auch in dieser Richtung vergleichbare Zustände zu schaffen, bestimmten wir bei jeder Versuchsreihe beiläufig die Temperatur der beginnenden Quellung, brachten dann für die genauen Messungen die Stärke in ein Wasserbad, dessen Temperatur 2° unterhalb der approximativ ermittelten Quellungstemperatur lag, und erhitzten so, daß der Temperaturanstieg zirka ein Viertel Grad pro Minute betrug. Daraus ergab sich die Gesamtdauer von 8—10 Minuten für eine Bestimmung.

[1]) Diese Beobachtung erscheint mit Rücksicht auf die große Geschwindigkeit des kapillaren Eindringens von Wasser befremdend. Vermutlich dürfen wir in A. Meyer's „Porenquellung" nicht nur eine kapillare Imbibition erblicken, sondern auch ein wirkliches, allerdings kaum feststellbares Aufquellen des Stärkekohlehydrats. Vgl. W. Rothert, Ber. d. Deutsch. bot. Ges. **15**, 231 (1897).

Unter Beobachtung aller geschilderten Kautelen war es möglich, bei Kontrollversuchen Uebereinstimmungen bis auf 0,2 — 0,4° zu erreichen. Alle später mitgeteilten Zahlen sind Mittelwerte von fünf bis sieben Einzelablesungen, deren Differenz nicht größer als $\pm$ 0,3° vom Mittelwert war.

Beim Studium der Salzeinflüsse auf die Quellungstemperatur war ferner darauf zu achten, daß das Zusammenbringen von Stärke und Salzlösung von keiner nennenswerten Wärmetönung begleitet war, welche mindestens die thermische Vorgeschichte ganz unkontrollierbar verändern könnte. Wir mischten daher die Stärkesuspension mit der gleich temperierten Salzlösung und brachten das Gemisch sofort in den Meßapparat. Ferner mußte das Verhältnis zwischen Wasser und Stärke bei allen Messungen konstant bleiben und dem bei den Bestimmungen in reinem Wasser gleichen. Um sofort vergleichbare Werte zu erhalten, setzten wir äquivalente, bzw. äquimolekulare Mengen der Kristalloide unserer Suspension zu.

Experimenteller Teil.

Eine leicht bestimmbare Beeinflussung der Quellbarkeit durch Elektrolyte war nach den von F. Hofmeister und Wo. Pauli an der Gelatine gesammelten Erfahrungen erst in nicht zu geringen Konzentrationen zu erwarten; da bei Normallösungen die Wassermenge mit steigender Elektrolytmenge abnimmt, für uns aber das Verhältnis Wasser - Stärke konstant bleiben mußte, lösten wir die berechnete Kristalloidmenge[1]) in 100 ccm destillierten Wassers und bestimmten das Volumen der Lösung. Die in den Vorratslösungen enthaltene Salzmenge war stets doppelt so groß, wie die in der fertigen Salzstärkemischung sein sollte; aus dem gleichen Grunde war die vorrätige Stärkesuspension 1,5 prozentig. Zum Gebrauch mischten wir dann 10 ccm der letzteren mit jenem Volumen der Salzlösung, das 10 ccm Wasser entsprach. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug beim Mischen 18° C. Die in den folgenden Tabellen mit n bezeichneten Konzentrationen sind demnach keine wirklichen Normallösungen; sie enthalten vielmehr die angegebene Zahl von Aequivalentgewichten gelöst in 1000 ccm Wasser.

Die Kristallwasser führenden Salze wurden entweder im wasserfreien Zustande gewogen oder bei Verwendung kristallisierter Sub-

[1]) Chemisch reine Präparate von A. Kahlbaum, Berlin.

stanzen die Menge des mitgewogenen Wassers von der normalerweise zur Lösung verwendeten abgezogen.

Für alle nachstehend verzeichneten Messungen brauchten wir das Kahlbaum'sche Präparat: Stärke „entfettet". Nach einer mikroskopischen Untersuchung ist dies Kartoffelstärke; ihr Aschengehalt beträgt 0,267 Proz. der bei 100° getrockneten Substanz.

Wie sich gleich anfangs herausstellte, ist mit unserer Methode ein deutlicher Unterschied der Quellungstemperaturen zwischen den aus verschiedenen Originalgefäßen entnommenen Stärkeproben nachweisbar. Deshalb verschafften wir uns gleich bei Beginn der Untersuchung die für die ganze Arbeit ausreichende Materialmenge. Die Stärke wurde sorgfältig vor Zutritt von Luft und Säuredämpfen geschützt und im Dunkeln aufbewahrt. Für die Versuche bereiteten wir je 500 ccm Mischung mit lufttrockener, nicht weiter gewaschener Stärke. Die erhaltenen Suspensionen waren gegen Lackmus und Phenolpthalein neutral; ihre Quellungstemperatur lag bei 59,7°.

Für die Auswahl der Salze und Salzkonzentrationen waren vor allem die Untersuchungen Wo. Pauli's[1]) bestimmend. Es sollte ja in erster Linie untersucht werden, inwiefern sich der von ihm bei der Erstarr- resp. Schmelzfähigkeit der Gelatine konstatierte Salzioneneinfluß bei der Lösungsquellung von Stärke wiederfindet, und welche Besonderheiten die chemische Verschiedenheit der beiden Kolloide zur Folge haben könnte. Die Resultate unserer Messungen sind nach Anionen und Kationen geordnet in den Tabellen I—III zusammengestellt.

Tabelle I.

Quellungstemperaturen der Stärke in Chloridlösungen verschiedener Konzentration.

Quellungstemperatur der Stärke im Wasser = 59,7°.

Konzentration der Salzlösung n	Kationen							
	Li	Na	K	NH_4	Mg	Ca	Sr	Ba
0,25	—	—	—	—	—	—	—	60,4
0,50	60,8	60,8	61,2	61,2	61,8	62,2	60,3	59,5
1,0	61,8	61,3	61,4	61,1	62,3	62,4	59,2	57,3
1,5	62,5	60,3	60,1	60.3	62,8	62,6	57,9	55,9
2,0	62,8	59,7	58,9	59,3	62,9	60,4	55,8	—
2,5	62.5	59,6	57,9	58,7	62,0	58,2	52,2	—
3,0	62,2	—	—	57,7	60,8	55,3	—	—
3,5	—	—	—		57,2	—	—	—
4,0	57,9	—	—	—	—	—	—	
5,0	52,0	—	—		—	—	—	—

[1]) Wo. Pauli, Pflüger's Arch. 71, 333 (1898).

Tabelle II.

Quellungstemperaturen der Stärke in Kalisalzlösungen verschiedener Konzentration.

Quellungstemperatur der Stärke in Wasser = 59,7°.

Konzentration der Salzlösung n	Anionen										
	SO_4	Oxalat	Tartrat	HPO_4	Azetat	Cl	Br	NO_3	J	CNS	CO_3
0,25	—	-	—	—	—	—	59,9	—	—	—	—
0,5	62,0	61,8	62,0	60,6	60,7	61,2	58,7	58,1	54,3	51,4	57,6
1	--	62,8	62,6	61,0	61,8	61,4	55,8	55,6	46,2	41,8	57,0
1,5	—	64,5	63,4	61,2	60,6	60,1	52,8	53,2	39,6	—	—
2	—	66,2	65,7	61,5	59,6	58,9	48,9	—	—	—	56,4
2,5	—	—	---	—	58,7	57,9	45,8	--	—	—	—
3	—	—	68,6	62,5	57,6	—	—	—	—	—	58,6
4	—	—	72,4	64,5	55,2	—	—	—	—	—	65,0
5	- -	—	76,4	68,6	—	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82,6
8	—	—	—	—	—	-	—	—	—	—	98,0
10	—	—	97,0	—	—	—	—	—	--	—	—

Tabelle III.

Quellungstemperatur der Stärke in Lösungen einiger anderer Salze.

Salze	Konzentration der Salzlösung					
	0,5 n	1 n	1,5 n	2 n	2,5 n	3,0 n
$Ca(NO_3)_2$ . .	59,5	56,5	52,3	49,9	47,6	—
Na_2SO_4 . . .	64,1	—	—	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$.	62,3	64,9	67,1	70,0	72,9	75,4

Der Einblick in dieselben lehrt, daß alle von uns untersuchten Salze eine zum Teil außerordentlich starke Verschiebung der Quellungstemperatur bewirken.

Für diese Verschiebung wäre zunächst die Verschiedenheit des Lichtbrechungsvermögens von Wasser und Salzlösungen in Betracht zu ziehen. In einem Medium, dessen Lichtbrechung von der des Wassers verschieden ist, könnten die für die Temperaturablesung maßgebenden Veränderungen im Glühlampenbilde bei einem anderen Sättigungszustande des Stärkekorns wahrgenommen werden, als in reinem Wasser. In diesem Falle müßten die Verschiebungen der Quellungspunkte gleichsinnig mit der Aenderung des Lichtbrechungs-

vermögens der Salzlösung verlaufen, was jedoch absolut nicht der Fall ist.

Wir müssen daher aus der Veränderung der Quellungstemperatur auf eine faktische Beeinflussung des Quellungsvorganges durch Salze schließen.

Die beobachtete Temperaturverschiebung könnte nun der Ausdruck zweier verschiedener Vorgänge am Stärkekorn sein.

Es ist möglich, daß durch Zufuhr von Salzen zu unserer Stärkesuspension die Geschwindigkeit der Veränderung im Stärkekorn in großem Maßstabe verändert wird. Da der Temperaturanstieg bei allen unseren Messungen fast gleich war, so müßte die Erniedrigung der Quellungsgeschwindigkeit eine scheinbare Erhöhung der Quellungstemperatur zur Folge haben und umgekehrt. Andererseits aber ist es möglich, daß der Ersatz des Wassers durch Salzlösungen die Temperatur bei der die Quellung beginnt, verändert und so eine tatsächliche „Punktverschiebung" verursacht.

Da unseres Wissens exakte Untersuchungen über einen eventuellen Uebergang der kapillaren Imbibition in Lösungsquellung nicht existieren, ist von vornherein keine der beiden Möglichkeiten von der Hand zu weisen. Doch scheint uns eine Reihe von Tatsachen dafür zu sprechen, daß neben einer möglichen Aenderung der Quellungsgeschwindigkeit jedenfalls eine bedeutende Verschiebung des Quellungsbeginns durch Salzzusätze herbeigeführt wird. Die Annahme einer bloßen Geschwindigkeitsänderung würde recht gut die Tatsachen einer Erhöhung der Quellungstemperatur erklären, viel weniger aber eine Erniedrigung derselben befriedigend illustrieren. Es gibt nun nachgewiesenermaßen Salze, deren Lösungen die Stärke schon bei einer Temperatur verquellen, bei der Wasser allein in keiner Weise quellend wirkt, Wenn ferner die von uns beobachteten Temperaturverschiebungen erst sekundär durch Aenderung der Quellungsgeschwindigkeit zustande kämen, so müßte man bei verschiedener Erhitzungsdauer zu verschiedenen Temperaturwerten kommen. Durch sehr langsames Anwärmen der Stärkemischung hätte man bedeutend tiefere Quellungstemperaturen zu erwarten, als bei raschem Erhitzen. Diesbezügliche Versuche sind von uns tatsächlich in großer Menge mit den verschiedensten Salzen ausgeführt worden. Das übereinstimmende Ergebnis aller dieser Messungen aber war die Tatsache, daß bei einer sehr langsamen Versuchsausführung (1—2 Stunden Anwärmezeit) entweder die gleichen oder etwas höhere Werte konstatiert werden, als bei einer Versuchsdauer von nur 10—12 Minuten. Da eine Erhöhung des Quellungs-

punktes beim langsamen Anwärmen im gleichen Verhalten der Stärke-Wasser-Mischung ohne Salz ein Analogon findet, und somit als Ausdruck der veränderten thermischen Vorgeschichte anzusehen ist, so erlauben uns die mitgeteilten Versuchsbefunde den Schluß, daß der Ersatz von Wasser durch Salzlösungen in erster Linie die Temperatur des Quellungsbeginns beeinflußt. Es bleibt unbenommen, daneben auch eine Aenderung der Quellungsgeschwindigkeit zu supponieren, wobei mit einer Erniedrigung derselben nicht unbedingt eine Erhöhung des Quellungspunktes verbunden sein müßte. Bei einer Irreziprozität der beiden Einflüsse würde dann der durch die Punktverschiebung hervorgebrachte Effekt durch eine gegenteilige Aenderung der Geschwindigkeit beeinträchtigt werden.

Auch für diesen Fall aber gelten alle Ueberlegungen, die wir vorhin (S. 135) für den Einfluß der Geschwindigkeitsänderung überhaupt gemacht haben, welcher sich im Experiment stets als ein geringfügiger herausgestellt hat.

Tragen wir die Elektrolytkonzentrationen als Abszissen, die hierzu gehörigen Quellungstemperaturen als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so ergibt sich aus der Tabelle 1 folgende Figur.

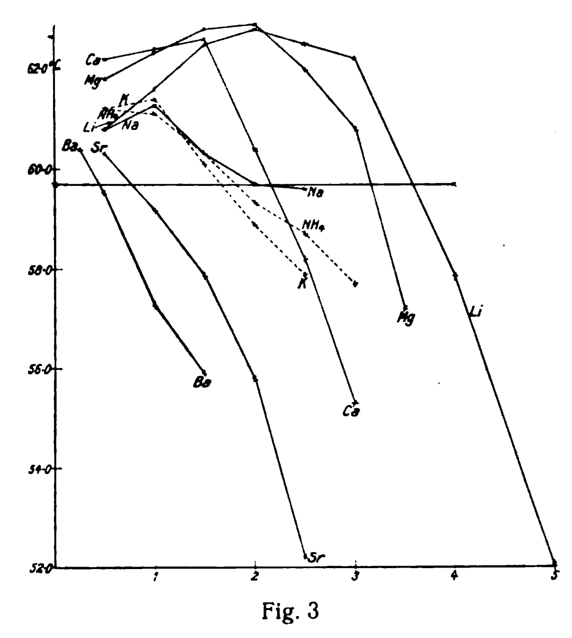


Fig. 3

Bei allen in Fig. 3 verzeichneten Kurven läßt sich ein ähnlicher Gang beobachten. In niedrigen Konzentrationen erhöhen sämtliche

Chloride die Quellungstemperatur. Diese Wirkung erreicht ein Maximum, um dann einer Quellungsförderung Platz zu machen. Die verschiedenen Kationen haben dabei einen lediglich quantitativen Einfluß (ohne den Kurventypus zu ändern), der dann aber bei steigender Salzkonzentration in verschiedener Weise zum Ausdruck kommt.

Nach dem Verlaufe der Kurven sehr ähnlich sind sich zunächst das Magnesium und das Lithium; bei beiden bedingen Konzentrationen bis zu 2 n einen bedeutenden Anstieg der Quellungstemperatur (um ca. 3° C); bei einem höheren Sättigungsgrade erfolgt ein Abfall derselben, und in einer 3,5 bzw. 4 n fach normalen Lösung verquellen die Stärkekörner bei einer tieferen Temperatur als in reinem Wasser. An diese beiden Ionen reiht sich das Kalzium an, bei dem, abgesehen von den ersten gemessenen Konzentrationen, eine geringere entquellende Tendenz hervortritt. Die Quellungsbehinderung der Kalziumchloridlösung erreicht ihr Maximum bei 1,5 n, und die 2,5 normale Lösung wirkt im Vergleich zu Wasser bereits quellungsfördernd. Noch schwächer wird die entquellende Kraft bei den drei Kationen Natrium, Kalium und Ammonium. Die Umkehr der Quellungswirkung erfolgt schon bei 1 n, das Temperaturmaximum liegt nicht ganz 2° über der Temperatur der Wasserquellung, und der Beginn der Quellungsförderung etwa bei der gleichen Konzentration wie beim Kalzium; nur bleiben diese Ionen auch in der quellenden Kraft bei hohen Konzentrationen hinter dem Kalzium zurück. Wesentlich größere Quellungskraft besitzen die beiden Erdalkali-Ionen, Strontium und Barium. Während ersteres noch bei 0,5 n eine schwache Entquellung verursacht, tritt diese Wirkung in $BaCl_2$-Lösungen nur mehr bei 0,25 n zutage, um dann in Quellungsförderung überzugehen. Ordnet man die Kationen mit Rücksicht auf die Konzentration, bei welcher die Quellung in Wasser und Salzlösung bei der gleichen Temperatur erfolgt, so kommt man zur Reihe:

$$Li — Mg — Ca — Na — NH_4 — K — Sr — Ba,$$

wobei etwa die siebenfache Normalkonzentration des $LiCl$ den gleichen Effekt hervorbringt, wie die einfache des $BaCl_2$. Eine identische Reihenfolge ergibt sich bei jedem anderen Schnitte durch unser Kurvenbild, sofern derselbe nur die absteigenden Aeste der Kurven trifft.

In den niederen Konzentrationen, bei denen die Chloride quellungshemmend wirken, schließt sich das Lithium ganz nahe an die anderen einwertigen Kationen an und differenziert seine Wirkung von der Konzentration 1 n aufwärts, wobei sein Einfluß auf die Quellungstemperatur dem des Magnesiums ähnlich wird.



Genau so wenig, wie die von F. Hofmeister[1]), Wo. Pauli[2]) und Wo. Ostwald[3]) gesammelten Erfahrungen über die Wirkungen der Neutralsalze auf die Zustandsänderung der Gelatine, lassen unsere Befunde eine scharfe stöchiometrische Gesetzmäßigkeit in der Wirkung der Kationen auf die Quellungstemperatur der Stärke erkennen. Es war bisher leider unmöglich, eine auf eine größere Anzahl von Metallionen ausgedehnte Untersuchung der Kationeneinflüsse durchzuführen, da fast alle hier nicht angeführten löslichen Chloride wegen hydrolytischer Spaltung kein reines Resultat liefern können, und zum Teil wegen Abscheidung schwer löslicher basischer Chloride bzw. Hydroxyde der Beobachtung gar nicht zugänglich waren.

Im allgemeinen scheint die Zunahme des Atomgewichts die Fähigkeit zur Quellungsförderung zu erhöhen bezw. die Quellungsbehinderung herabzusetzen. Sonderbarerweise schieben sich zwischen das Magnesium und Kalzium einerseits, und Strontium — Barium andererseits die Alkalimetalle und das Ammonium ein. Allerdings verläßt das Lithium alsbald die verwandten Alkalimetalle, um sich an die Spitze der Erdalkalien zu stellen. Wir dürfen darin einen neuen Ausdruck der Tatsache finden, daß die führenden Elemente jeder Gruppe des periodischen Systems der Elemente in ihren Eigenschaften an die nächstfolgende Gruppe anklingen. Fassen wir die Quellungswirkung je einer Gruppe des periodischen Systems ins Auge, so läßt sich für alle Konzentrationen über 1,5 n eine dem Atomgewicht entsprechende Steigerung der quellenden Wirkung feststellen.

Die große Aehnlichkeit der Kationenkurven und die fast parallele Verschiebung derselben beim Wechsel des Kations könnte den Gedanken aufkommen lassen, daß für die Quellung weniger die molekulare als vielmehr die absolute Konzentration maßgebend ist. Tatsächlich sollen nach F. A. Flückiger[4]) Salze, die mehr als vier bis sechs Teile Wasser zu ihrer Lösung benötigen, unfähig sein, Stärke bei gewöhnlicher Temperatur zu verquellen. E. Meusel[5]) findet, daß Lösungen bis zu 10 Proz. selbst bei mehrtägiger Wirkung auf Stärke fast indifferent sind; 14proz. Lösungen bewirken allmähliche Verkleisterung, und erst in 20proz. Salzlösungen zerreißen fast sofort die

[1]) F. Hofmeister, l. c.

[2]) Wo. Pauli, Pflüger's Arch. 71, 333 (1898)

[3]) Wo. Ostwald, l. c.

[4]) F. A. Flückiger, Lehrbuch der Pharmakognosie des Pflanzenreiches (Berlin 1867).

[5]) E. Meusel, l. c.

Stärkehüllen; in Kalziumchloridlösungen soll dies erst bei 30 Proz. geschehen. Um eine etwa vorhandene Beziehung zwischen der absoluten gelösten Salzmenge und der Quellungstemperatur aufzudecken, berechneten wir aus den in Fig. 3 zusammengestellten Kurven die Quellungstemperaturen in einer 10- und 20proz. Lösung einiger Salze, und stellten die erhaltenen Werte in der Tabelle IV zusammen.

Tabelle IV
Quellungstemperaturen der Stärke in gleichkonzentrierten Salzlösungen.

Salze	Quellungstemperatur in 10proz. Lösung	Quellungstemperatur in 20proz. Lösung
LiCl	62,5	53
NaCl	60,2	—
$CaCl_2$	62,3	61,3
$SrCl_2$	59,9	58,5
$BaCl_2$	60,4	59,5

Wie ein flüchtiger Ueberblick lehrt, lassen sich auf dieser Basis keinerlei Regelmäßigkeiten aufdecken. Während z. B. 21 proz. Lithiumchlorid schon bei 52° die Stärke verquillt, ist die Quellungstemperatur in gleichkonzentrierter Chlorbariumlösung fast gleich der in reinem Wasser.

Besonders auffallend ist der Verlauf der Natriumchlorid-Quellungskurve. Bis zur Konzentration 2n schließt sie sich dem allgemeinen Gang aller anderen Kurven an, von da an aber scheint das Salz einen weiteren Einfluß auf die Quellbarkeit zu verlieren, und die Kurve nähert sich einer der Abszissenachse parallelen Geraden oder möglicherweise einem neuen Umkehrpunkte. Letzterer erscheint nach den Beobachtungen von E. Meusel nicht unwahrscheinlich. Der genannte Autor fand, daß Kalziumchlorid in 30proz. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Stärke verquillt, daß aber höher konzentrierte Lösungen dieses Salzes das Stärkekorn nicht mehr angreifen. Es wäre nun bei der großen Aehnlichkeit der Chloridwirkungen nicht unmöglich, daß alle unsere Kurven bei sehr hohen Salzkonzentrationen einen zweiten Umkehrpunkt zeigen würden, von dem ab die Quellungsförderung wieder abnehmen könnte. Leider war es bei unserer Versuchsanordnung unmöglich, die Quellungstemperatur bis zu den Sättigungskonzentrationen zu verfolgen, da wir, um den störenden Einfluß der Lösungswärme herabzusetzen, die Salze nicht in Substanz zusetzen wollten, sondern

die Stärkesuspension und die Salzlösung in gleicher Menge miteinander vermischten; aus diesem Grunde kamen wir über halbgesättigte Lösungen nicht hinaus.

Wie bei allen anderen bisher beobachteten „Neutralsalzwirkungen" auf kolloide Zustandsänderungen tritt auch in dem von uns

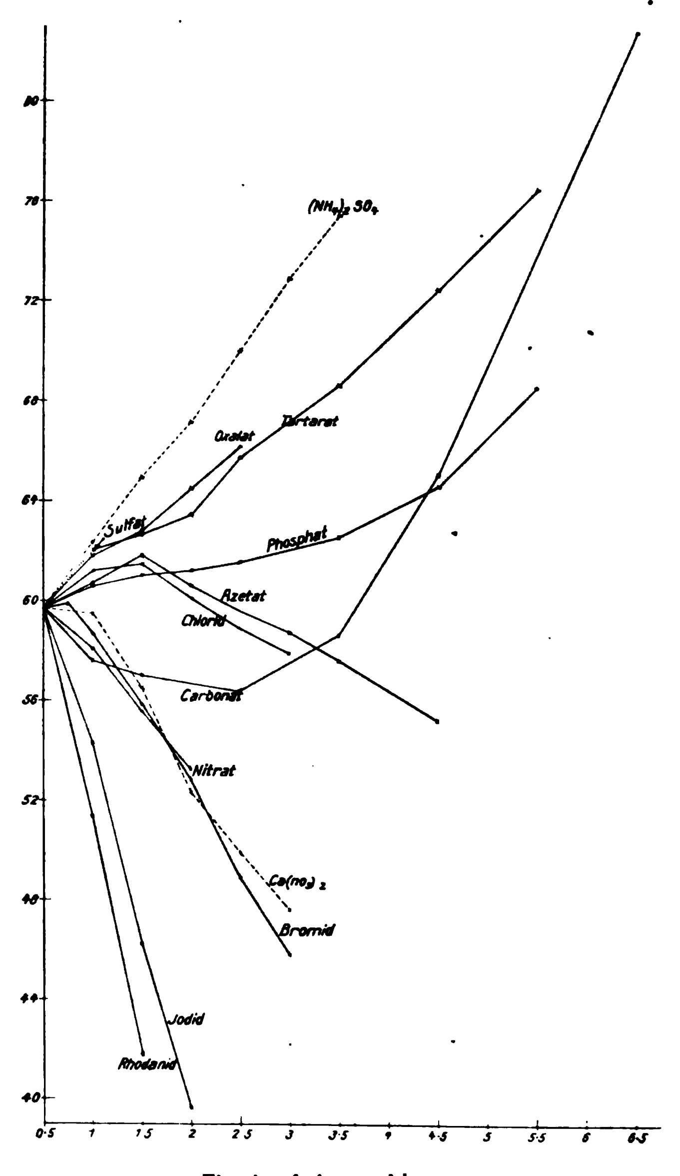


Fig. 4. Anionenwirkung.

untersuchten Prozeß der Stärkequellung das Anion für die Art der Beeinflussung stärker in den Vordergrund. Tabelle II und Fig. 4 liefern einen Ueberblick über die Veränderungen der Quellungstemperaturen durch die Kaliumsalze einer Reihe von Säuren.

Wie schon ein flüchtiger Ueberblick lehrt, lassen sich die untersuchten Elektrolyte in dreierlei Gruppen zusammenfassen: a) in Salze, die in allen Konzentrationen den Quellungspunkt erhöhen, b) in solche, die in niedrigen Konzentrationen entquellend, in höheren quellungsfördernd wirken, und c) in Salze, die bei jedem Sättigungsgrade die Stärkequellung fördern. Die stärksten entquellenden Eigenschaften kommen dem Sulfat zu, daran reihen sich das Oxalat, Tartrat und das Phosphat an. Nun folgen die Salze mit einem Umkehrpunkte in ihrer Konzentrations-Temperaturkurve, nämlich das Azetat, Chlorid, Bromid, und schließlich die besten Quellungsmittel: das Nitrat, Jodid und Sulfozyanid.

Auch in dieser Reihenfolge kommt die Hofmeister-Pauli'sche Ionenordnung zum Ausdruck, und es deckt sich unsere Fig. 2 fast gänzlich mit den Beobachtungen, die Wo. Pauli bei der Untersuchung der Anioneneinflüsse auf die Erstarrfähigkeit der Gelatine gemacht hat. Der einzige gröbere Unterschied ergibt sich im Anfangsteile der Chlorid- und Bromidkurven. Es hat den Anschein, als ob die entquellende Wirkung eines Salzes bei der Stärke eher zum Ausdruck kommen könnte, als bei der Gelatine. Tatsächlich zeigen die Paulischen Chloridkurven in ihrem ersten Teile einen auffallend flachen Verlauf, und es bedürfte nur einer geringen Variation der herrschenden Umstände, um auch bei diesen Kurven einen Umkehrpunkt zu bedingen. In unserer Figur fällt ferner die große Distanz zwischen der Chlorid- und der verwandten Bromidkurve auf, während letztere nahe der Jodidkurve liegt. Zwischen diesen drei verwandten Anionen scheint eine ähnliche Abstufung des Quellungseinflusses vorzuwalten, wie bei den Alkali- bzw. Erdalkalikationen. Die Analogie geht außerordentlich weit. In allen drei Fällen zeigen die niedrigatomischen Ionen in geringen Konzentrationen entquellende Wirkung. Mit steigendem Atomgewicht geht dieser Einfluß mehr oder weniger verloren, dafür aber gewinnt das Ion an quellungsfördernder Kraft. Bei den drei untersuchten Gruppen des periodischen Systems der Elemente ist demnach, soweit man aus der geringen Zahl der beobachteten Elemente schließen darf, die Quellungsförderung eine periodische Funktion des Atomgewichts.

Während sich durch diese Ueberlegung eine ähnliche Gesetzmäßigkeit für die Quellungsbeeinflussung der Kationen und der einfachen Anionen ergeben hat, bleiben die anderen untersuchten Anionen ohne einen gegenseitigen Zusammenhang. Das Nitration brachten wir einmal kombiniert mit K, einmal mit Ca zur Wirkung. Es ist von Interesse, daß der Anfangsteil der beiden Kurven ähnliche Unterschiede zwischen dem K- und Ca-Ion aufweist, wie die entsprechenden Chloridkurven. Die organischen Anionen zeigen keinerlei nennenswerte Beziehungen untereinander. Während sich das einwertige Essigsäureion dem Chlorion anschließt, erscheinen die zweiwertigen Oxalat- und Tartrationen am nächsten dem Sulfat verwandt. Sehr wirksame quellungshindernde Ionen sind in größeren Konzentrationen auch das Phosphat (HPO_4'') und das Karbonation. Die beiden letzteren zeigen in gewisser Hinsicht Anklänge an das Tartrat. Die Temperatur-Konzentrationskurve des Tartrates steigt bis zur Konzentration 0,5 n, parallel der Sulfat- und Oxalatkurve, steil an; von 0,5 bis 1,5 n wird der Neigungswinkel geringer, um sich von da an im allgemeinen wieder dem der Oxalatkurve zu nähern. Viel besser ist diese Abweichung von der allgemein steigenden Tendenz beim Phosphat ausgeprägt, bei dem erst von 3 n an der scharfe Anstieg der Quellungstemperatur zum Ausdruck kommt. Das Karbonat zeigt in niederen Konzentrationen sogar eine quellungsfördernde Wirkung und erreicht bei 2,5 n ein Quellungsoptimum; höhere Sättigungsgrade wirken alsbald quellungshemmend; so übertrifft die Karbonatlösung in vierfach normaler Konzentration die Quellungshinderung des Phosphats, in sechsfach normaler die aller anderen Ionen. In achtfacher Normalität verquillt die Karbonatlösung unsere Stärke erst bei 98°, und die höheren Konzentrationen greifen sie selbst in der Siedehitze nicht an. Die geschilderten Abweichungen in niederen Konzentrationen finden eine völlige Erklärung in der hydrolytischen Spaltung der erwähnten drei Salze, wobei freie Hydroxylionen in der Lösung auftreten und dadurch die Wirkung der Salzionen überdecken. Wir haben im Anfangsteile der letztbetrachteten Kurven Resultierende zweier Einflüsse zu erblicken, von denen der eine die Quellungshinderung, der andere die Förderung hervorzubringen sucht.

Sehen wir selbst von dieser Komplikation ab, so sind wir dennoch nicht in der Lage, für die zusammengesetzten Anionen eine ähnliche Beziehung zu finden, wie für die Kationen. Es fehlt vor allem vorläufig eine richtige Vergleichsbasis. Im allgemeinen scheinen die mehrwertigen Ionen quellungshindernd, die einwertigen quellungsfördernd zu wirken. Den Uebergang zwischen den beiden Gruppen bildet das Azetat.

Vergleichen wir unsere Anionenwirkungen mit den von älteren Autoren beobachteten Quellungserscheinungen der Stärke in Salzlösungen, so ergibt sich ein krasser Widerspruch mit den Befunden F. A. Flückiger's[1]). Der genannte Autor konnte das Kaliumtartrat zu den verquellenden Salzen einreihen, während es nach unseren Beobachtungen die Quellungstemperatur erhöht, und in zehnfach normaler Lösung die Stärke bis 97° vor Quellung schützt. Die beiden Resultate sind auf gänzlich verschiedenen Wegen gewonnen und können beide richtig sein. F. A. Flückiger arbeitet in der Kälte, während bei unseren Versuchen gleich anfangs die Temperatur rasch ansteigt. Zur Kontrolle ließen wir die Stärke in zehnfach normaler Kaliumtartratlösung bei 20° C liegen und beobachteten in unserem Apparat eventuell eintretende Quellung. Tatsächlich konnte man in einigen Stunden eine schwache Veränderung merken und in zwölf Stunden war die Stärke völlig aufgequollen. Dieser Befund ließ vor allem wieder an methodische Fehler denken, insofern als eine selbst bei niedriger Temperatur stattfindende, aber sehr langsam verlaufende Quellung bei unserer Arbeitsweise als eine Erhöhung der Quellungstemperatur zum Ausdruck kommen müßte. Wir brachten, um keiner Täuschung anheimzufallen, die Stärketartratlösung bei 60° in unseren Apparat und hielten die Temperatur konstant, doch konnte mehrere Stunden lang dabei keine Quellung beobachtet werden. Den gleichen Vorgang wiederholten wir bei 70° mit dem gleichen Erfolge. Bei 97° aber trat wie bei allen anderen Versuchen binnen wenigen Sekunden die für die Quellung charakteristische Erscheinung auf.

Daraus ergibt sich die sonderbare Tatsache, daß sich der Sinn der Salzwirkung mit der Temperatur verändern kann.

Die nächste Frage war, ob ähnliche Erscheinungen an anderen, von uns als quellungshindernd erkannten Salzen wiederzufinden wären. Die diesbezüglichen Versuche ergaben, daß das Karbonat bei 20° C in achtfach normaler Lösung binnen 24 Stunden Stärke zum Quellen bringt, das zehnfach normale Phosphat in acht Tagen eine eben merkliche Quellung bedingt, während das Oxalat und Sulfat keinerlei Quellung hervorbringen konnten. Es fällt auf, daß diese Quellungsförderung bei gewöhnlicher Temperatur den drei hydrolytisch gespaltenen Salzen zukommt, und man könnte geneigt sein anzunehmen, daß gerade in der alkalischen Reaktion der Lösung der Grund für diese Erscheinung zu suchen wäre. Dagegen spricht aber die Tatsache,

[1]) F. A. Flückiger, l. c.

daß wesentlich verdünntere Lösungen dieser Salze den quellungsfördernden Einfluß nicht zeigen, dabei aber doch keine erheblich geringere Hydroxylionenkonzentration besitzen, als die konzentrierten. Ferner müßte die Hydroxylionenkonzentration dieser Salze in der Kälte stärker sein als in der Hitze, eine Folgerung, welche mit der bei steigender Temperatur bedeutend zunehmenden Wasserdissoziation nicht in Einklang gebracht werden kann.

Man darf demnach annehmen, daß Wärmezufuhr den Zustand der Salzlösung derart verändern kann, daß sich selbst der Sinn ihres kolloidchemischen Einflusses umkehrt.

Für die theoretische Deutung unserer Beobachtungen war es von größtem Werte, festzustellen, ob der Quellungseinfluß der Kristalloide an die Fähigkeit der elektrolytischen Dissoziation gebunden ist. Wir untersuchten in analoger Weise, wie die Salzwirkung, den Einfluß, welchen Glukose-, Glyzerin-, Harnstoff- und Chloralhydratlösungen auf die Quellungstemperatur der Stärke ausüben. Die Resultate sind in der Tabelle V wiedergegeben und in Fig. 5 graphisch dargestellt. Die Konzentrationen sind durch die Anzahl der Mole im Liter ausgedrückt, wobei, wie bei den Salzen, die Substanzen in die konstante Wassermenge eingewogen wurden.

Tabelle V

Quellungstemperaturen der Stärke in Lösungen einiger Nichtelektrolyte.

Substanz	Zahl der Mole im Liter									
	0,01	0,05	0,125	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4
Glukose .					61,7	63	64,5	66,2	—	—
Glyzerin .					61	61,7	62,7	63,6	65	66,8
Harnstoff .					58	56,3	—	52,2	47,6	—
Chloralhydrat .	59,6	58,1	56,0	52,6	46,2	38				

Dieser Zusammenstellung zufolge sind auch die elektrisch neutralen, organischen Kristalloide befähigt, die Quellung der Stärke zu verändern und dies zum Teil in außerordentlich hohem Grade. Das Chloralhydrat erscheint geradezu als das beste Quellungsmittel und übertrifft in gleicher Konzentration selbst das überaus wirksame Sulfozyanid. Ein wirksames Quellungsmittel bildet auch der Harnstoff; das Glyzerin und die Glukose aber erhöhen bedeutend die Quellungs-

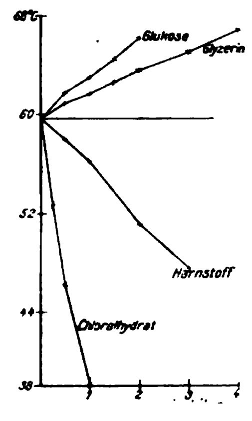


Fig. 5 Wirkung der Nichtelektrolyte.

temperatur. Diese beiden Substanzen sind nach F. A. Flückiger[1]) bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluß auf die Stärke, schließen sich also am ehesten an die Sulfate und Oxalate an. Auch in diesemPunkte stimmen unsere Beobachtungen, wenigstens dem Sinne der Beeinflussung, nach mit den Befunden von Wo. Pauli[2]) und Wo. Pauli und P. Rona[3]) überein, welche für Harnstoff eine Quellungsförderung, für Dextrose eine sehr schwache und für Glyzerin eine ausgiebige Hemmung konstatierten. Die Tatsache, daß auch Nichtelektrolyte eine Wirkung auf den Quellungsprozeß ausüben können, macht jede Erklärung der Quellungsbeeinflussung unmöglich, welche diese ausschließlich auf elektrochemische Affinitäten irgendwelcher Art zurückzuführen versucht.

Unter den Quellungsmitteln nehmen die Säuren und Alkalien eine besondere Stellung ein insofern, als sie zum Teil mit der Stärke in nähere Beziehung treten, zum Teil den durch die Quellung eingeleiteten Hydratationsprozeß bis zum weitgehenden Abbau steigern.

Der Einfluß von Säuren auf Stärke wurde in mancher Hinsicht ausführlich untersucht. K. Nägeli[4]) ließ Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf Stärke einwirken und fand, daß reine Schwefelsäure und eine solche von 50 Proz. Wassergehalt Stärkekörner von außen auflösen, ohne daß diese aufquellen. Die Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 2,5 Vol. Wasser verquillt die Stärke vollkommen, um sie gleich darauf zu hydrolysieren[5]). 21 prozentige Salzsäure verwandelt bei 22° C die Stärke sofort in Kleister, während eine zehnprozentige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr quellend wirkt. Dessenungeachtet geht aber bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Hydrolyse vor sich, die sich im allmählichen Uebergang der blauen Jodfarbe in violett und im Verschwinden des Quellungs-

---

[1]) F. A. Flückiger, l. c.

[2]) Wo. Pauli, l. c.

[3]) Wo. Pauli und P. Rona, Hofmeister's Beitr. 2, 1 (1900).

[4]) K. Nägeli, Die Stärkekörner, Heft 2, 138—166 (Zürich 1858).

[5]) A. Meyer, l. c., 88.

vermögens äußert[1]). A. Meyer untersuchte vor allem das mikroskopische Verhalten der Kartoffelstärke in verschieden konzentrierter Salzsäure und kam zu der für uns höchst wichtigen Beobachtung, daß mit Säure vorbehandelte Stärke eine ca. 10° höher liegende Quellungstemperatur besitzt als eine native. Er schreibt die Ursachen dieser Quellungsbehinderung der Amylodextrinbildung zu. J. Wolff und A. Fernbach[2]) fanden, daß die Vorbehandlung der Rohstärke mit HCl die Löslichkeit derselben verändert, und daß eine mit verdünnter Salzsäure durch 15—30 Minuten lang gewaschene Stärke einen viel leichter flüssigen Kleister liefert, als ungewaschene. Umgekehrt fand E. Fouard[3]), daß Säuren den Gerinnungsprozeß filtrierter Stärkelösungen beschleunigen.

Trotzdem diese Beobachtungen bei unserer Methodik kaum ein völlig ungetrübtes Bild der Stärkequellung in Säuren erwarten ließen, führten wir doch eine Versuchsreihe mit Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure durch. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle VI verzeichnet und in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Tabelle VI

Quellungstemperatur der Stärke in Säuren.

Quellungstemperatur der Stärke = 59,7°.

Säure	Konzentration										
	0,25 n	0,5 n	1 n	1,5 n	2 n	2,5 n	3 n	4 n	5 n	7 n	9 n
HCl	60,8	60,6	59,7	58,6	56,3		49,6				
H_2SO_4		61,8	63,8	64,2	64,5		65,2	63,0	60,5	55,8	49,1
CH_3COOH		58,3	56,1	54,0	54,9	54,6	53,7	52,0	50,4		

Diesen Beobachtungen zufolge besitzen, im Gegensatz zum Verhalten gegen Gelatine, erst relativ hohe Säurekonzentrationen einen deutlichen Einfluß auf die Stärkequellung; hierbei ist die Art der Quellungsänderung viel mehr von der Natur der Säure abhängig als beim Glutin.

Bei Chlorwasserstoff bedingen geringe Säurezusätze zur Stärke eine anfängliche Quellungsbehinderung mit dem Maximum bei 0,25 n. Die Quellungshemmung nimmt in höheren Säurekonzentrationen ab

[1]) C. J. Lintner, Journ. f. prakt. Chem. **34**, 381 (1886). H. T. Brown und G. H. Morris, Journ. of the Chem. Society, July 1889; zitiert nach A. Meyer, l. c.

[2]) J. Wolff und A. Fernbach, Compt. rend. **140**, 1403 (1905).

[3]) E. Fouard, Compt. rend. **146**, 978 (1908).

und geht bei 1,1 n in Quellungsförderung über. Letztere steigt über 2 n außerordentlich rasch an. Wir konnten unsere Beobachtungen über dreifach normale Salzäure nicht ausdehnen, da höhere Sättigungsgrade, wie wir übereinstimmend mit den bereits angeführten Beobachtungen anderer Forscher feststellen konnten, die Stärkekörner bereits bei gewöhnlicher Temperatur verquellen; gleichzeitig tritt der hydrolytische Abbau derselben stark in den Vordergrund, so daß keine übereinstimmenden Zahlenwerte mehr erhalten werden können. Um die Gegenwart des möglicherweise auch bei niedrigeren Säurekonzentrationen während der Beobachtung gebildeten Amylodextrins wahrzunehmen, machten wir am Ende jeder Temperaturbestimmung die Jodprobe, die jedoch in allen Fällen eine rein blaue Farbe der gequollenen Körner und allerdings auch der Lösung ergab. Jedenfalls sind die in unserer Tabelle verzeichneten Werte nicht wesentlich durch den Stärkeabbau getrübt worden.

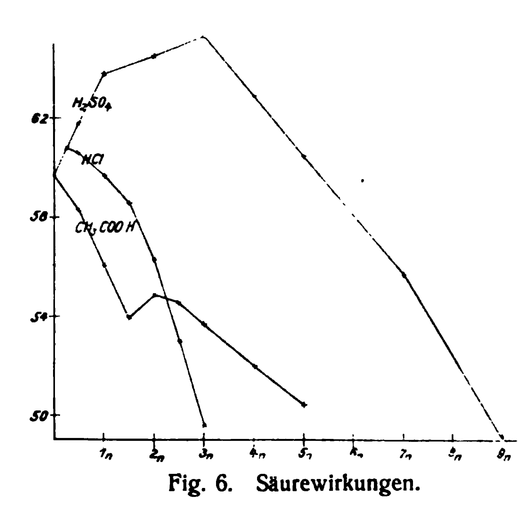


Fig. 6. Säurewirkungen.

Der allgemeine Verlauf der HCl-Kurve schließt sich gänzlich an die Form irgendeiner Chloridkurve an; am nächsten verwandt ist die Salzsäurewirkung der des Strontiumchlorids. Die beiden Kurven haben die gleiche Gestalt und verlaufen parallel, nur liegt die Säurekurve etwas höher als die des $SrCl_2$, und nähert sich damit der des Ammoniumchlorids.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Quellung der Stärke in Schwefelsäure und Essigsäure.

Die Schwefelsäure lehnt sich insofern an die Sulfate an, als sie in Konzentrationen bis 3 n eine recht beträchtliche Steigerung der Quellungstemperatur hervorruft. Dieser Ast der Quellungskurve liegt etwas unter der des Ammoniumsulfats, ganz analog, wie die Quellungswirkung des Chlorwasserstoffs gegenüber der von Chlorammon zurückbleibt. Diesen Befunden gemäß müßte man den Wasserstoff dort, wo er keine speziellen Wirkungen hervorbringt, in der Kationenreihe an die Alkalimetalle anschließen. Die Quellungskurve der

Schwefelsäure zeigt bereits bei 1 n eine Richtungsänderung und bei 3 n einen Umkehrpunkt. Die entquellende Kraft nimmt nunmehr ab und geht bei ungefähr 5,5 n in Quellungsförderung über.

Noch verwickelter ist der Verlauf der Quellungstemperaturen in verschieden konzentrierter Essigsäure. Im Gegensatz zu den Azetaten bringen schon die niedrigen Sättigungsgrade der Säure eine bedeutende Quellungsförderung hervor. Zwischen 1,5 n und 2 n nimmt die Quellkraft ab, von 2 n an wieder langsam zu, doch bleibt dieser Ast der Kurve wesentlich flacher als ihr Anfangsteil.

Bei allen drei untersuchten Säuren scheint in Konzentrationen, in denen wir keine sicheren Werte der Quellungstemperatur mehr feststellen konnten, eine allmähliche Quellungshinderung einzutreten, eine Erscheinung, die mit den Beobachtungen von A. Meyer übereinstimmt und in der Abnahme der quellbaren Substanz durch Bildung von Amylodextrin ihre Ursache finden dürfte.

Jedenfalls folgt aus diesen Untersuchungen eine im Vergleich zur Gelatine geringe Empfindlichkeit der Stärke gegenüber Säuren.

Bei der Gelatine genügen nach Beobachtungen K. Spiro's[1]) Wo. Ostwald's[2]) und P. v. Schröder's[3]) schon die Konzentrationen von $\frac{m}{512}$ bis $\frac{m}{210}$, um eine nennenswerte Veränderung des Quellungsvermögens herbeizuführen. Wo. Ostwald konnte bei $\frac{m}{210}$ ein deutliches Minimum der Quellbarkeit konstatieren, P. v. Schröder fand kaum die Andeutung einer Steigerung des Erstarrungsvermögens, K. Spiro konnte eine ursprüngliche Quellungshemmung bei der Säuregelatine nicht konstatieren. Besonders deutlich geht die große Empfindlichkeit der salzfreien Gelatine gegenüber Säuren aus den jüngst in Wo. Pauli's Institut von R. Chiari[4]) ausgeführten Untersuchungen hervor, durch welche eine deutliche Quellungshemmung in Salzsäure bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ n festgestellt worden ist. Säurekonzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ n aufwärts steigern zunächst die Leimquellung bis zu einem Maximum, um dann abermals die Quellungsintensität[5]) herabzudrücken.

Nach Wo. Pauli haben wir bei Glutin die entquellende Kraft in stark verdünnten Säuren darauf zurückzuführen, daß durch wachsende Wasserstoffionenkonzentration anfangs die Dissoziation der Gelatine als einer sehr schwachen Säure zurückgedrängt wird, wodurch die Zahl

1) L. c. — 2) L. c. — 3) L. c. — 4) L. c.

5) Nach noch unveröffentlichten osmotischen Druckversuchen von Wo. Pauli und M. Samec.



der von ihr gebildeten hydratisierten Ionen und damit die Aufnahmefähigkeit für Wasser sinkt. Ein weiterer Säurezusatz bedingt eine Salzbildung zwischen den Amidogruppen der Gelatine und den Säureanionen; die dadurch gesteigerte Ionisation und die damit zusammenhängende erhöhte Hydratation der Gelatine steigert die wasserbindende Kraft des Leims; noch stärkere Vermehrung der Säureanionen drängt schließlich die Dissoziation des Gelatinesalzes zurück und vermindert dadurch die Ionisation und Hydratation desselben.

Nach dieser Theorie, die voraussichtlich auch auf andere mit Basen oder Säuren unter Bildung kolloider Ionen reagierende Kolloide übertragen werden darf, ist bei dem Umstande, daß die Stärke kaum als Base funktioniert, eine der Gelatine analoge Quellungsförderung durch verdünnte Säuren gar nicht zu erwarten. Ausgesprochene Säurewirkungen wären vielmehr erst in jenen Konzentrationen zu suchen, in denen die Säuren, wie jedes andere Kristalloid, infolge ihrer Hydratation und der damit zusammenhängenden lyotropen Wirkungen das Wasser als Quellungsmedium verändern.

Nicht ausgeschlossen aber wäre es, daß niedrige Säurekonzentrationen durch die Gegenwart der freien H-Ionen eine eventuell vorhandene Säuredissoziation der Stärke zurückdrängen würden, und dadurch ihr Wasserbindungsvermögen vermindern könnten. Wir konnten eine derartige Quellungshemmung sehr verdünnter Säuren nicht mit Sicherheit feststellen, obzwar, namentlich bei Salzsäure, die Andeutung einer solchen in 0,001 normaler Lösung vorhanden ist.

Es läßt sich vorläufig nicht entscheiden, ob unsere Methode nicht empfindlich genug ist, um diese feinen Veränderungen im Quellungsvermögen der Stärke zum Ausdruck zu bringen, ob ein solcher Einfluß überhaupt nicht besteht, oder ob er durch anderssinnige Säurewirkungen gänzlich überdeckt wird. Man darf hierbei allerdings nicht übersehen, daß wir den Säureeinfluß an den relativ resistenten Sphärokristallen studiert haben, und daß möglicherweise die Säuren an bereits verkleisterter oder gelöster Stärke in viel niedrigeren Konzentrationen zur Wirkung gelangen könnten. Wir dürfen uns wohl den Uebergang der Sphärokristalle in den Zustand der wässerigen Amyloselösung begleitet von einer Aufspaltung anhydridartiger Bindungen im Stärkemolekül vorstellen, wobei möglicherweise reaktionsfähigere Gruppierungen auftreten, die eine Verschiedenheit im Verhalten der Sphärokristalle und der Stärkelösung verständlich machen würden.

Die von uns untersuchten Säuren zeigen auch keinerlei Aehnlichkeit ihrer Wirkung untereinander. Die Salzsäure schließt sich, wie

bereits erwähnt, ihren Salzen an, die Schwefelsäure nur im Anfangsteile ihrer Kurve, die Essigsäure hingegen zeigt ein ganz anderes Kurvenbild als die Azetate. Es ist von Interesse, daß sich gerade diejenigen Säuren in der Quellungswirkung von ihren Salzen unterscheiden, die in wässeriger Lösung gut gekannte Hydrate bilden.

Der Einfluß der Säuren auf die Stärkequellung ist demnach, wie bei Salzen, einerseits durch das Anion bestimmt, andererseits wird er durch den von den Salzen verschiedenen Lösungszustand der einzelnen Säuren modifiziert.

Daß auch Laugen vortreffliche Quellungsmittel für Stärke darstellen, ist seit langem bekannt. Nach A. Meyer verquillt eine siebenprozentige Kalilauge die Stärke ziemlich schnell. Ein mit zirka 15 Proz. Kalilauge bereiteter Stärkekleister verflüssigt sich nach und nach und erhält nach acht Tagen die Konsistenz einer Gummiarabikumlösung; dabei färbt er sich auch nach 14 Tagen noch mit Jod blau und bekommt innerhalb dieser Zeit kein Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung.

Wir untersuchten in der beschriebenen Weise den Einfluß, den Kalilauge und Ammoniak auf die Stärkequellung ausüben, und erhielten die in der Tabelle VII angeführten Werte. Da der ursprünglich angelegte Stärkevorrat erschöpft war, mußten wir zur Messung der NH_3-Wirkung eine andere Stärke (B) benutzen; ihre Quellungstemperatur in reinem Wasser lag bei 57,4°.

Tabelle VII

Quellungstemperatur der Stärke in Laugen.

(Quellungstemperatur der Stärke A in Wasser = 59,7, Stärke B = 57,4.)

	Normalkonzentrationen der Lauge							
	5.10^{-5}	1.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	5.10^{-3}	1.10^{-2}	5.10^{-2}	1.10^{-1}
Quellungstemperatur der Stärke A in KOH . . .	59,6	59,5	59,3	59	58,5	57,6	50,4	41
Stärke B in NH_3 .			56,7	56,3	55,1	53,8		

Die graphische Darstellung dieser Resultate gibt Fig. 7. Der Maßstab für die Temperatur ist der gleiche, wie bei den früheren Kurven, bei der Konzentrationsangabe aber entspricht der obere Maßstab den punktierten, der untere den ausgezogenen Kurven.

Wie zu ersehen, genügen im Gegensatze zu den Salzen und Säuren schon die geringsten Mengen von Laugen, um eine deutliche Förderung des Quellungsvermögens herbeizuführen. Die Kurven

zeigen, in den niedrigsten Konzentrationen einen ziemlich steilen Abfall und verflachen sich dann allmählich; immerhin quillt die Stärke in 0,1 n KOH schon bei 41°. Eine weitere Vermehrung des KOH drückt den Quellungspunkt bis auf die Zimmertemperatur herab, wobei die Stärkekörner alsbald in eine homogene Lösung übergehen. Eine geringe Veränderung der Stärkesuspension läßt sich schon in 0,1 n KOH bei gewöhnlicher Temperatur wahrnehmen. Es hat den Anschein, als ob auch in dieser Konzentration bei Zimmertemperatur wesentliche Kornvergrößerungen einträten; die Beobachtung in unserem Apparate ließ aber die für die Quellung charakteristischen Erscheinungen mit Sicherheit erst bei 41° erkennen. Bei Ammoniak nimmt die Quellungstemperatur oberhalb $1 . 10^{-2}$ wieder zu. Da es nicht ausgeschlossen ist, daß bei der hohen Temperatur aus der Quellungsflüssigkeit NH_3 zum Teil ausgetrieben wird und dadurch die Laugenkonzentration sinkt, müssen wir auf die Verwertung dieser Quellungstemperaturen verzichten. Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß in der KOH-Kurve zwischen $1 . 10^{-3}$ und $5 . 10^{-3}$ eine auffallende Richtungsänderung auftritt. Im Verhalten zu den Laugen schließt sich die Stärke wieder an die Gelatine an, insofern, als die ersten Veränderungen der Quellbarkeit beider Kolloide schon in die geringsten Laugenkonzentrationen fallen. Wo. Ostwald[1]) konnte an der Gelatine bei $\frac{m}{100}$ Lauge eine deutliche Quellungshemmung beobachten, K. Spiro[2]) fand ebenfalls die Andeutung einer solchen, und P. v. Schröder[3]) konnte bei $\frac{1}{512}$ bis $\frac{1}{256}$ n Lauge eine bedeutende Zunahme der Erstarrfähigkeit konstatieren. Mit Sicherheit folgt aus den Arbeiten der drei genannten Forscher ein bedeutender Anstieg der Glutinquellung bis in die Laugenkonzentration von $\frac{1}{36}$ m, bei welcher der Leim etwa dreimal soviel Flüssigkeit aufnimmt als in reinem Wasser. Nach Wo. Ostwald findet auch hier wieder eine auf der Glutinpeptonisierung basierende

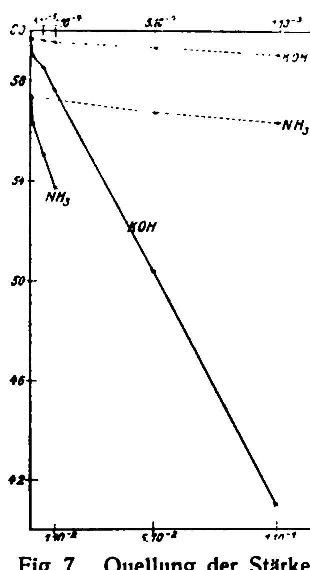


Fig. 7. Quellung der Stärke in KOH und NH_3.

[1]) L. c. — [2]) L. c. — [3]) L. c.

Quellungsabnahme statt. R. Chiari[1]) wiederholte die geschilderten Versuche an einer fast salzfreien Gelatine und konnte wohl eine Quellungsförderung durch Laugen, nicht aber eine Entquellung nachweisen. Seine Versuche machen es wahrscheinlich, daß die von den oben genannten Autoren festgestellte Abnahme der Quellungsfähigkeit des Glutins in sehr verdünnten Laugen durch Verunreinigungen herbeigeführt worden ist.

Wir konnten an der Alkalistärke eine Quellungsbehinderung in den niedrigsten Konzentrationen nicht konstatieren. Eine sicher festgestellte Quellungsförderung kommt bei $5 \cdot 10^{-4}$n KOH zum Ausdruck und wächst mit steigender Laugenkonzentration konstant, soweit unsere Beobachtungen überhaupt geführt werden konnten. Eine Quellungsabnahme in hohen KOH-Konzentrationen konnte — wenn auch vielleicht vorhanden (A. Meyer) — bei unserer Methodik nicht zum Ausdruck kommen, da die Stärke völlig in Lösung geht und unserer Beobachtung nicht mehr zugänglich ist.

Die bei der Quellung der Stärke in Laugen gesammelten Erfahrungen ermöglichten eine einheitliche Deutung der Quellungskurven jener Salze, deren wässerige Lösungen infolge Hydrolyse freie Hydroxylionen enthalten (S. 142).

Theoretischer Teil.

Die geringen Laugenkonzentrationen, welche im Vergleiche zu den Säuren und Salzen eine nennenswerte Quellungsförderung hervorzurufen im Stande sind, lassen vermuten, daß auch die Ursache der Quellungsveränderung durch Laugen anderer Art sein müsse, als bei den anderen Kristalloiden. Der große Einfluß der Laugen auf die Stärkequellung läßt sich widerspruchslos aus der Annahme erklären, daß der Stärke in physikochemischer Hinsicht der Charakter einer Säure zukommt. Die Fähigkeit des Stärkekleisters mit Kalzium- und Bariumhydroxyd und mit Bleiazetat unter Alkoholzusatz Niederschläge zu liefern, spricht entschieden dafür. Auch enthält der durch Verquellung mit Kali- oder Natronlauge erzeugte Stärkekleister vermutlich eine Kaliumstärkeverbindung[2]), für welche Th. Pfeiffer und B. Tollens[3]) die Formel $C_{24}H_{39}O_{20}K$ aufgestellt haben. A. Meyer führt für eine lösliche Bariumstärkeverbindung die Formel $(C_6H_{10}O_5)_8 + BaO$

[1]) L. c.

[2]) A. Meyer, l. c., 21, 22; F. Czapek: Biochemie der Pflanzen I 315; daselbst auch Literatur.

[3]) Th. Pfeiffer und B. Tollens, Ann. d. Chemie **210**, 288 (1881).

an und A. von Asboth[1]) findet eine unlösliche Bariumverbindung mit der Formel $(C_6H_{10}O_5)+BaO$. Nach J. Wolff und A. Fernbach[2]) reagiert Stärkekleister gegen Phenolphtaleïn sauer, gegen Methylorange alkalisch. Zu Gunsten der Annahme chemischer Verbindungen zwischen Laugen und Stärke spricht ferner der Umstand, daß die spezifische Drehung der Amylose durch Laugenzusatz bedeutend erniedrigt wird (A. Meyer, E. Fouard[3]), die Viskosität des Stärkekleisters aber durch Spuren von Alkali außerordentlich stark zunimmt. (J. Wolff und A. Fernbach.[2]) E. Demoussy[4]) konnte in seiner Arbeit „Ueber die sauren Eigenschaften der Stärke" den sauren Charakter der Amylose nachweisen und verglich die Säurestärke derselben mit der Kohlensäure.

Genau so gut wie der Eintritt des Metallions in die Amylose ein Absinken des optischen Drehungsvermögens oder den Anstieg der Viskosität bedingt, kann durch den neugeschaffenen physikochemischen Zustand der Stärke das Wasserbindungsvermögen vergrößert und dadurch die Quellungstemperatur erniedrigt werden. Der parallele Anstieg der Viskosität und der Quellbarkeit macht es wahrscheinlich, daß Wo. Pauli's Lehre von der Eiweißquellung auch für das Gebiet der Alkalistärke ihre Geltung behält. Unter der Annahme einer sauren Natur der Stärke wäre es ohne weiteres denkbar, daß durch Uebergang derselben in die Metallverbindung die Zahl der Stärkeionen wächst, damit — analog wie beim Eiweiß — die Hydratation zunimmt und daß darin die letzte Ursache für die Aenderung der Quellbarkeit liegt. Unter dieser Annahme wäre allerdings eine Quellungshemmung der Stärke durch Laugen zu erwarten, und zwar in jenen Konzentrationen, in welchen durch den Ueberschuß der Metallionen die Elektrolytische Dissoziation der Alkalistärke zurückgedrängt werden würde. Vielleicht ist in diesem Sinne die stets reproduzierbare Diskontinuität der KOH Kurve bei $1 . 10^{-3}$ zu deuten. Wenn auch das vorliegende Beobachtungsmaterial für ein abschließendes Urteil zu gering ist, so erscheint uns diese Vorstellung als Arbeitshypothese für die weitere Erforschung des physikochemischen Charakters der Stärke geeignet[5]).

Nicht so leicht zu deuten ist der Einfluß, den Säuren, Salze und Nichtelektrolyte auf die Lösungsquellung der Stärke üben.

---

1) A. von Asboth, Rep. anal. Chem. VI, 299 (1887).
2) J. Wolff und A. Fernbach, Compt rend. **140,** 1403 (1905).
3) E. Fouard, Compt. rend. **148,** 502 (1909).
4) E. Demoussy, Compt. rend. **142,** 933 (1906).
5) Vergl. Wo. Pauli, Ionisation, Hydratation und opt. Drehung von Eiweiß. Koll.-Zeitschr. **7,** 241 (1910). Ferner Wo. Pauli und H. Handovsky, Biochem. Zeitschr. **18,** 340 (1909) und **24,** 239 (1910) und Wo. Pauli und M. Samec, Akad. Anz. S.-B. d. math. naturw. Kl. (17. III. 1910).

Da die Quellungstemperatur der Amylose in Wasser zwischen zwei Salzreihen steht, kann sie nicht allein von der Anzahl gelöster Moleküle abhängig sein. Ebensowenig kann der Einfluß von Kristalloiden an die Ionisation gebunden sein, da auch Nichtelektrolyte den Wassereintritt in die Amylose in analogem, zum Teil viel stärkerem Maße verändern als Salze. Ueberdies ist die Richtung der Quellungsänderung für alle untersuchten Salze bei der Gelatine und Stärke mit ganz unbedeutenden Differenzen (z. B. bei den Chloriden) die gleiche und eine Anordnung der Anionen nach ihrem quellungsfördernden resp. hemmenden Einflusse führt zu der bei allen kolloiden Zustandsänderungen wiederkehrenden Reihenfolge: Sulfat (Oxalat, Tartrat), Phosphat (Karbonat), Azetat, Chlorid, Nitrat, Bromid, Jodid, Sulfozyanid. Diese völlig gleiche Wirkung der Anionen auf chemisch so gänzlich verschiedenen Kolloide, wie es die Eiweißstoffe und Kohlehydrate sind, schließt auch jede Erklärung aus, nach welcher die Zustandsänderung durch die genannten Anionen in der Bildung chemischer Verbindungen zwischen dem Kolloid und dem Kristalloid begründet sein könnte. Die große Analogie der Anionenwirkungen würde sich höchstens durch Annahme einer von der chemischen Natur des Kolloids mehr oder weniger unabhängigen Bindung des Kristalloids — etwa durch Bildung von Adsorptionskomplexen — erklären lassen. Dagegen spricht die Erfahrungstatsache, daß sich der Einfluß von Adsorptionen in sehr niedrigen Konzentrationen relativ viel stärker geltend macht, als in hohen; bei der Quellung in Salzlösungen aber liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Nicht ausgeschlossen aber ist es, daß gerade der Anfangsteil unserer Kurven durch Entstehung von Adsorptionsverbindungen zwischen der Stärke und dem Kristalloid beeinflußt ist. Ausgenommen das Jodid und Sulfozyanid, zeigen alle untersuchten Salze gerade bei 0,5 n eine mehr oder weniger ausgeprägte Richtungsänderung. Besonders auffallend ist sie z. B. beim Kalzium-, Magnesium- und Ammoniumchlorid, Kalziumnitrat, Kaliumchlorid, dem Phosphat, Tartrat usf. Die Salzhydrolyse kam sowohl beim Tartrat als auch Phosphat in einer Inflexion der Kurve in der Gegend der halbnormalen Konzentration zur Geltung. Man hat bei Betrachtung der Anionen- und Kationenkurven den Eindruck, daß in den niedrigsten Konzentrationen ganz unabhängig von der Salzart eine quellungshemmender Einfluß Geltung hätte, der bei vielen Anionen durch die quellungsfördernde Wirkung derselben geschwächt oder wie beim Jodid und Sulfozyanid gänzlich überdeckt werden kann. Die Existenz von Adsorptionsverbindungen zwischen

Stärke und Salzen erscheint übrigens durch eine mit R. Kugel ausgeführte Untersuchung über die Löslichkeit von Elektrolyten in Stärkelösungen, bei welcher wir für schwerlösliche Salze die Sättigungskonzentration mittels Stärkezusatzes bis auf den tausendfachen Wert der Wasserlöslichkeit steigern konnten, wahrscheinlich gemacht. Zur gleichen Folgerung führen auch die Untersuchungen E. Demoussys[1]), welcher salzfreie Stärke in Laugen- und Salzlösungen einlegte und regelmäßig eine Adsorption der Elektrolyte aus der Lösung konstatieren konnte. S. Malfitano[2]) nimmt in der Stärkelösung Verbindungen der Stärke mit dem Phosphation an, welche nach dem Typus $[PO_4(C_6H_{10}O_5)_n] =$ gebaut sein sollen und gegen neutralisierende Ionen abgesättigt sind. In einer jüngst erschienenen Arbeit zeigte H. Lloyd[3]), daß NaOH, NaCl und HCl von verschiedenen Stärkearten verschieden stark adsorbiert werden und die Aufnahme von HCl durch die Stärke (ausgenommen Maisstärke) den Adsorptionsgesetzen folgt.

Für Eiweißkörper sind Adsorptionen von Elektrolyten beim Leim (W. Bayliss[4]), Wo. Ostwald[5]) beim Albumin (Wo. Pauli und H. Handovsky[6]) mit verschiedenen Methoden konstatiert worden.

Nach alledem ist es nicht unwahrscheinlich, daß der erste Einfluß der Salze auf die Amylosequellung in der oberflächlichen Anlagerung des Elektrolyten begründet ist. Die dadurch bedingte räumliche Behinderung der Wasseranlagerung läßt die fast überall beobachtete anfängliche Quellungshemmung durch verdünnte Salzlösungen verständlich erscheinen. Für eine elektrochemische Beziehung würde die bemerkenswerte Tatsache sprechen, daß ähnliche Diskontinuitäten bei den Quellungskurven der organischen Kristalloide fehlen[7]).

In den Konzentrationen über 0,5 n hört jegliche Aehnlichkeit in den Quellungskurven auf und es muß auch der Grund für die Salzwirkungen ein anderer sein, wobei die Natur des Salzes von besonderer Bedeutung wird.

Da an den quellenden Stoff als Angriffspunkt aus den vorher angeführten Gründen kaum gedacht werden kann, bleibt als einzig

[1]) E. Demoussy, l. c.
[2]) S. Malfitano, Compt. rend. **143**, 400 (1906).
[3]) H. Lloyd, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1213 (1911).
[4]) W. Bayliss, Biochem. Journ. **1**, 175 (1906).
[5]) Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. **111**, 581 (1906).
[6]) Wo. Pauli und H. Handovsky, Hofmeister's Beitr. **11**, 415 (1908).
[7]) Vgl. Wo. Pauli, und H. Handovsky, Beiträge z. chem. Phys. u. Path. XI, 416 (1908).

mögliche Annahme zur Erklärung dieser abweichenden Kristalloidwirkungen die Beeinflussung des Lösungsmittels.

Für die weitere Analyse der Kristalloidwirkungen auf die Stärkequellung ist es von größtem Interesse, daß sich in gleicher Folge, wie der Einfluß, den die angeführten Ionen auf die Zustandsänderungen der Amylose ausüben, eine Reihe von physikochemischen Eigenschaften der genannten Salzlösungen abstuft. So wächst parallel mit der Quellungsförderung bei den einzelnen Anionen die Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Salze und die Kompressibilität ihrer Lösungen, während die Oberflächenspannung, die innere Reibung, die elektrische Leitfähigkeit, die Löslichkeitserniedrigung anderer molekular disperser Stoffe, das Dichtemaximum wässeriger Lösungen und der fördernde Einfluß derselben auf die Esterkatalyse, Zuckerinversion und auf die Dissoziation schwacher Säuren abnimmt[1]. Die von U. Friedemann[2]) hervorgehobene Beziehung zwischen der Volumkontraktion der Salzlösungen und der eiweißfällenden Kraft konnte mutatis mutandis auch bei unseren Messungen verfolgt werden. Es ist naheliegend, zwischen einem dieser Faktoren und dem Quellungseinfluß einen kausalen Zusammenhang anzunehmen, oder einen gemeinsamen Grund für die kolloidchemische Wirksamkeit der Kristalloide und ihren Lösungszustand zu suchen.

Man könnte zunächst die von H. C. Jones[3]) und seinen Mitarbeitern besonders studierte Hydratation der gelösten Substanzen als gemeinsame Ursache des so verschiedenen Verhaltens der Kristalloidlösungen ansehen. Da infolge der Hydratation ein Teil des Lösungswassers im Bereiche der molekulardispersen Phase festgehalten wird, würde jeder Prozeß, an dem das Wasser irgendwie beteiligt ist, bei Gegenwart von Kristalloiden anders verlaufen als ohne dieselben. Im allgemeinen müßte der Zusatz von hydratisierten Salzen im Sinne einer Konzentrationserhöhung wirken, daher die Löslichkeit, die zur Koagulation nötige Konzentration, die maximale Quellbarkeit und die Quellungsgeschwindigkeit erniedrigen, die Gelatinierungstemperatur und Gelatinierungsgeschwindigkeit und den Quellungspunkt erhöhen. Da die Temperatursteigerung die Hydratation zurückdrängt, müßte sich der durch die hydratisierten Salze hervorgebrachte Effekt durch entsprechende Aenderung der Temperatur mehr oder weniger ausgleichen

[1]) Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, I. Aufl. (Dresden 1909), 265.

[2]) U. Friedemann, Arch. f. Hygiene **55**, 361 (1906).

[3]) H. C. Jones, Zeitschr. f. physik. Chem. **74**, 325 (1910).

lassen. Die Existenz von Salz-Wasserkomplexen in der Salzlösung läßt auch eine Beeinflussung aller physikochemischen Merkmale derselben erwarten.

C. J. Jones und F. H. Getmann[1]) veröffentlichten auf Seite 433 ihrer Abhandlung einige Kurven, welche den Zusammenhang zwischen der Gefrierpunktserniedrigung durch Chloride und der Konzentration der Salzlösung darstellen. Im allgemeinen zeigen diese Kurven ein Minimum, von dem aus sowohl bei abnehmender als auch bei zunehmender Konzentration die molekulare Gefrierpunktserniedrigung wächst. Die genannten Autoren erklären diesen auffälligen Verlauf durch die Annahme, daß der Anstieg der Kurve bei abnehmender Konzentration der zunehmenden elektrolytischen Dissoziation entspricht, während die Zunahme der Gefrierpunktserniedrigung bei steigender Elektrolytkonzentration mit der Bildung hydratisierter Salzkomplexe zusammenhängt. Es ist bemerkenswert, daß diese Kurven mit den von uns für die Quellungswirkung der Chloride gefundenen sowohl hinsichtlich der Anordnung der Alkali- und Erdalkali-Ionen als auch in ihrem allgemeinen Verlauf und bezüglich der Steilheit der Kurvenäste eine gewisse Reziprozität aufweisen. Eine besondere Abweichung liegt darin, daß die Jones-Getmann-Kurven das Minimum bei einer niedrigeren Konzentration zeigen, als unsere ihr Maximum, und daß in ihrem Falle die Kurven der Erdalkali-Ionen nicht durch die der Alkalimetalle eingeschlossen sind.

Die Hydratationstheorie allein reicht allerdings nicht aus, um die komplizierten Kristalloidwirkungen in unseren Beobachtungen völlig zu erklären. Eine gewisse Schwierigkeit dafür bildet die Existenz von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, deren Lösungen wesentlich besser quellend wirken, als reines Wasser. Vom Standpunkte der Hydrattheorie müßte man diese Erscheinung durch die Annahme erklären, daß größere Mengen des quellungsfördernden Molekular-Dispersoids vom Emulsoid adsorbiert werden, und durch Hydratation des ersteren eine Verdichtung des Wassers an der Oberfläche des Adsorptionssystems geschaffen werde, welche die Grundlage für die Quellungsförderung abgäbe. Man stünde hierbei vor der Notwendigkeit, Adsorptionsverbindungen anzunehmen, deren Wirkung erst in den hochkonzentrierten Lösungen zur Geltung käme. Für eine derartige Annahme fehlen aber vorläufig alle Anhaltspunkte.

Die Kristalloide bringen nun vermutlich im Zusammenhange mit ihrer Hydratation Binnendruckänderungen in ihren Lösungen hervor, und lyotrope Wirkungen (H. Freundlich) solcher Art könnten die ge-

[1]) C. J. Jones und F. H. Getmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 383 (1904).



meinsame Ursache für die bei verschiedenen physikochemischen Erscheinungen wiederkehrenden gemeinsamen Züge im Verhalten der höher konzentrierten Salzlösungen bilden. So wäre es unschwer verständlich, daß beispielsweise eine Aenderung des Assozationszustandes der Wassermolekeln, die Quellkraft derselben sowohl zu erhöhen, als auch zu erniedrigen, imstande ist.

Jeder Versuch, die Stärkequellung in Kristalloidlösungen zu erklären, darf das Verhalten der Salze beim hydrolytischen Stärkeabbau nicht außer acht lassen.

Eine systematische Untersuchung über den Stärkeabbau und über die Stärkelösung in verschiedenen Kristalloidlösungen liegt unseres Wissens zurzeit nicht vor. E. Fouard[1]) fand, daß überhaupt ein salzhaltiges Medium die Bildung eine Stärkelösung begünstige, während H-Ionen sie erschweren. Ziemlich zahlreich sind die Beobachtungen über den Einfluß, den Kristalloide auf den Abbau der Stärke durch Diastase entfalten. W. Detmer[2]) fand, daß Chloride die Amylolyse begünstigen, während nach C. J. Lintner[3]) kleine Mengen von Kalziumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid ohne jede sichtbare Wirkung bleiben. J. Effront[4]) beobachtete eine Begünstigung der Stärkekatalyse durch Ammonium- und Kalziumphosphat, ferner durch das Handelskochsalz, dagegen war chemisch reines Natriumchlorid bei seinen Versuchen wirkungslos.

Sehr interessant sind die Beobachtungen S. H. Coles[5]), der eine der Hofmeister'schen Reihe entsprechende Abstufung der Anioneneinflüsse auf die Diastasewirkung feststellen konnte. Seinen Untersuchungen zufolge fördern Sulfate und Chloride, dann in absteigender Reihenfolge Bromide, Jodide und Nitrate den diastatischen Stärkeabbau.

Es ist ferner bekannt, daß verdünnte Säuren die Amylosewirkung begünstigen, verdünnte Alkalien und konzentrierte Säuren hingegen hemmen. Der Stärkeabbau durch Säuren wird nach B. Gschwendner[6]) durch 25 prozentiges Natriumchlorid günstig beeinflußt, die durch Er-

---

[1]) E. Fouard, Compt. rend. **147**, 813 (1908).

[2]) W. Detmer, Pflanzenphys., Untersuch. üb. Fermentbildg. (1883).

[3]) C. J. Lintner, Journ. f. prakt. Chem. **36**, 492 (1887).

[4]) J. Effront, Compt. rend. **115**, 1324 (1892).

[5]) S. H. Cole, Journ. of Physiol. **30**, 202 (1903), vergl. F. Czapeck, Biochemie, I. Bd.

[6]) B. Gschwendner, Chem.-Ztg. **30**, 761 (1906).

hitzen oder durch Diastase eingeleitete Stärkehydrolyse nach S. Wolff und A. Fernbach[1]) nur durch Bariumchlorid gefördert.

Ein Vergleich der angeführten Beobachtungen mit unseren Resultaten über den Einfluß der Kristalloide auf die Stärkequellung führt zu dem auffälligen Resultate, daß im allgemeinen die besten Quellungsmittel den geringsten oder den wenigst günstigen Effekt bei der Stärkehydrolyse hervorbringen. Wenn auch durch die Gegenwart der Diastase die Verhältnisse noch komplizierter werden, insofern als das Ferment selbst durch die Kristalloide beeinflußt wird[2]), so ist das antibate Verhalten der Molekular- resp. Ion-Dispersoide bei zwei miteinander anscheinend so nahe verwandten Vorgängen höchst auffällig. Wir müßten in Anbetracht der angeführten Tatsachen annehmen, daß die von uns studierte Stärkequellung keine Vorstufe der Stärkelösung resp. der Stärkehydrolyse vorstellt, sondern daß die betrachteten Prozesse voneinander viel weiter entfernt sind, als man, gestützt auf die Erfahrungen über die Gelatinequellung, -lösung und -hydrolyse, erwarten sollte.

Wie R. Höber zuerst hervorhob, ist die gleiche Ordnung, in der sich die lyotropen Wirkungen der Hofmeister-Pauli'schen Anionenreihe in Gegenwart von H·- resp. OH'-Ionen abstufen, auch bei der Neutralsalzwirkung auf eine Reihe von katalytischen Prozessen wiederzufinden. Während unsere Anionen und Kationenreihe der für die saure Esterkatalyse aufgestellten entspricht, stimmt die Reihenfolge S. H. Coles im wesentlichen mit der Anordnung der Salze bei der basischen Katalyse überein. Wir sind vorläufig nur in der Lage, aus diesem Unterschiede auf die Verschiedenheit der bei der Lösungsquellung und bei der Hydrolyse der Stärke spielenden Prozesse zu schließen. Damit ist wohl auch das folgende inverse Verhalten in Zusammenhang zu bringen. Es wird nämlich der ähnlich wie die saure Esterkatalyse von Salzionen beeinflußte Quellungsprozeß der Stärke durch OH'-Ionen sehr gefördert, durch H·-Ionen sehr wenig verändert, während die in ihrer Abhängigkeit von den Anionen der basischen Katalyse analoge Amylolyse durch verdünnte Säuren gesteigert, durch verdünnte Basen gehemmt wird.

Möglicherweise ist die Umkehrung der Quellungswirkung bei Tartrat, Karbonat und Phosphat mit steigender Temperatur auf die

---

[1]) J. Wolff und A. Fernbach, Compt. rend. **145**, 261 (1907).

[2]) So könnte die Adsorptionsbindung des Fermentes an sein Substrat ganz im Sinne der von S. H. Coles beobachteten Ionenreihe gefördert werden, wie dies ähnlich für die Farbstoffbindung an die Faser von W. Bayliss (l. c.) festgestellt worden sind.

parallele Steigerung der hydrolytischen Dissoziation dieser Salze zu beziehen.

Zusammenfassung.

Unsere Untersuchungen erlauben nachstehende Folgerungen:

I. Die Kristalloide verändern in viel niedrigeren Konzentrationen, als man bisher angenommen hat, die Quellbarkeit der Stärkekörner.

II. Für den Sinn der Quellungsänderung sind bei Salzen vor allem die Anionen maßgebend, während die Kationen nur einen mehr oder weniger quantitativen Einfluß auf den durch das Anion bestimmten Quellungsverlauf zeigen.

III. Der Einfluß, den Salze und die untersuchten organischen Kristalloide auf die Stärke und Gelatinequellung ausüben, ist mit ganz geringen Variationen identisch.

IV. Die Quellungsförderung durch die von uns untersuchten einfachen Ionen (Anionen und Kationen) ist eine periodische Funktion des Atomgewichts der betreffenden Elemente.

V. Die Anordnung der Ionen nach Art und Intensität ihrer Quellungswirkung führt zu den Hofmeister-Pauli'schen Reihen.

VI. Die Quellungswirkung einzelner Salze kehrt sich mit ansteigender Temperatur um.

VII. Die unter OH'-Bildung hydrolytisch gespaltenen Salze ergeben in mittleren Konzentrationen Tendenz zur Quellungsförderung.

VIII. Säuren gegenüber zeigt die Stärke keine größere Empfindlichkeit, als gegenüber Salzen.

IX. Wie bei letzteren ist für die Art der Säurewirkung das Anion maßgebend; außerdem wird diese durch den speziellen Lösungszustand (Solvatbildung) der betreffenden Säure modifiziert.

X. Basen begünstigen die Stärkequellung schon in höchst verdünnten Lösungen.

XI. In den niedrigsten Konzentrationen zeigen die Laugen relativ den größten Einfluß.

XII. Die Quellungskurven der meisten Salze deuten auf Bildung von Ionen-Adsorptionsverbindungen mit der Stärke hin.

XIII. Die Laugenquellung läßt sich durch die Pauli'sche Theorie der Ionenhydratation erklären.

XIV. Die Quellungseinflüsse anderer Kristalloide erscheinen auch für das Gebiet der Stärke vornehmlich durch lyotrope Wirkungen bedingt.



Ueber eine genauere Definition der kolloiden Systeme und über die Systematik der Kolloide im allgemeinen.

Von Filippo Bottazzi (Neapel).

(Aus dem Italienischen[1]) übersetzt von Felix Fraenckel, Düsseldorf.)

Die Chemie der Kolloide hat in den letzten Jahren einen außerordentlich raschen Aufschwung genommen; die Gründe hiervon sind allgemein bekannt. In der Tat ist ja die Kenntnis dieser Stoffe oder, besser gesagt, die Kenntnis dieses Zustandes, in dem sich die verschiedenartigsten Stoffe befinden oder doch befinden können, von allergrößtem Interesse, nicht nur für Chemiker, sondern auch für Biologen und für Industrielle. Da das verwickelte Problem, der kolloide Zustand der Materie, von zahlreichen Forschern gleichzeitig und von verschiedenen Seiten her in Angriff genommen wurde, ist es leicht verständlich, daß wenige Jahre genügten, um auf diesem an sich schwer zu bearbeitenden Felde eine reichliche Ernte an experimentellen Ergebnissen zu erzielen.

Ich habe weder die Absicht alle, noch die wichtigsten der bisher gewonnenen Resultate wiederzugeben, um so mehr, als es ja auf diesem Gebiete bereits äußerst wertvolle Zusammenstellungen gibt[2]). Ich will mich nur zu einigen Punkten der allgemeinen Chemie der Kolloide äußern, die mir besonders interessant erscheinen, und hierbei will ich mich besonders mit den organischen Kolloiden beschäftigen, deren Kenntnis für uns Biologen ja von größter Wichtigkeit ist; wissen wir doch, daß es kolloide Stoffe sind, die der Hauptsache nach das Blut und die lebenden Protoplasmaarten bilden, so daß wir uns heute das Bestehen eines Lebens anders als im kolloiden Zustande der Materie gar nicht vorstellen können.

---

[1]) Atti d. Soc. Ital. per il Progresso delle Scienza (Napoli 1910), 353, Roma 1911.

[2]) Vgl. Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909); A. Müller, Allgem. Chemie der Kolloide (Leipzig 1907), vgl. S. 184 u. ff.; R. E. Liesegang, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens (Dresden 1909); The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Dresden 1909) usw.

Die Ergebnisse, zu denen wir gelangen werden, werden uns in den Stand setzen, die bisher vorgeschlagenen Einteilungsarten der Kolloide zu modifizieren und eine rationellere Systematik dieser Stoffe aufzustellen.

* * *

An Vorschlägen für eine „Systematik" der Kolloide fehlt es in der Tat nicht.

Es war Wo. Ostwald, der zuerst[1]) diesen mehrphasigen Systemen, die eine große Trennungsfläche zwischen den verschiedenen Phasen besitzen, den Namen „disperse Systeme" beigelegt und die kolloiden Systeme auch „Dispersoide" genannt hat. Je nach der Formart der dispersen Phase teilte er diese Systeme in zwei große Klassen ein: in „Suspensoide", deren disperse Phase fest ist, und in „Emulsoide", deren disperse Phase flüssig ist. Trotzdem er zwischen diesen beiden Gruppen Zwischenglieder annimmt und ebenso zwischen Dispersoiden im allgemeinen und groben Suspensionen auf der einen Seite und wahren Lösungen auf der anderen, so nähert er doch die Suspensoide mehr jenen Kolloiden, die einige Autoren „instabil" oder „lyophob" nennen, und die Emulsoide stehen den „hydrophilen" oder allgemeiner gesagt „lyophilen" Kolloiden näher.

Diese ganze Einteilung beruht auf der Anschauung über die „Heterogenität" der kolloiden Systeme[2]) und bezieht sich nur auf flüssige kolloide Systeme, also auf die Graham'schen „Hydrosole"; dagegen beschäftigt sie sich nicht speziell mit festen kolloiden Systemen, d. h. den „Hydrogelen" Th. Graham's: diese werden alle als heterogene mehrphasige Systeme aufgefaßt, nämlich als Systeme aus mindestens einer festen und einer flüssigen Phase.

Will man die Beziehungen zwischen den kolloiden und den analogen nichtkolloiden Systemen andeuten, so ist es klar, daß die Dispersoide ein Zwischenglied bilden müssen zwischen den groben Suspensionen und Emulsionen auf der einen Seite und den Lösungen der elektrolytisch gespaltenen oder nicht gespaltenen Kristalloide oder, besser gesagt, den Lösungen von Ionen oder Molekülen auf der anderen Seite.

Im allgemeinen zieht man keine scharfe Grenze zwischen Suspensionen oder Emulsionen, Suspensoiden oder Emulsoiden und Ion-Molekül-Lösungen. Aber die Gruppe der Dispersoide, nämlich der Suspensoide und Emulsoide, besitzt doch stets besondere

---

1) Koll.-Zeitschr. 1, 291 (1907).

2) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909), 97.

Eigentümlichkeiten, durch die sie sich von der Gruppe der groben Suspensionen und Emulsionen sowie von den wahren Lösungen unterscheidet.

Seitdem ich begonnen habe, mich in bescheidenen Grenzen mit der Chemie der Kolloide zu beschäftigen, sind in mir Zweifel an der Zulässigkeit der Klassifikation der Kolloide nach Wo. Ostwald aufgestiegen, und diesen Zweifeln habe ich zum Teil in einigen meiner Veröffentlichungen Ausdruck gegeben[1]). Nun sehe ich, daß auch P. P. von Weimarn[2]) in einigen Punkten von der Ostwald'schen Systematik abrückt. Aber hiervon später.

Es handelt sich hier, wie wir sehen werden, nicht etwa bloß um Nomenklaturfragen, sondern um Anschauungen über den physikalisch-chemischen Zustand der kolloiden Systeme.

* * *

Meiner Ansicht nach kann man eine Systematik der Kolloide nur dann richtig begründen, wenn man zunächst einmal ein Kriterium aussucht, dessen Genauigkeit uns hinreichend erscheint. Bisher hat man, wie oben erwähnt, als solches Kriterium die Formart der dispersen Phase gewählt, oder das Kriterium der optischen Heterogenität des Systems, der Sichtbarkeit oder Nichtsichtbarkeit der Teilchen der dispersen Phase unter dem Ultramikroskop. Hierbei übersehe ich absichtlich die schon von Th. Graham gewählte Einteilung in Hydrosole und Hydrogele, die sich auf die Konsistenz der Systeme bezieht, und auch die Einteilung in metallische, mineralische oder anorganische und organische Kolloide, die nur die Natur des Kolloids ins Auge faßt.

Nehmen wir die optische Heterogenität als Kriterium an, so sind das Blutplasma, das unzerstörte Protoplasma vieler Zellen, eine Lösung von Alkalialbumin, eine konzentrierte Seifenlösung, keine kolloiden Systeme, denn diese Lösungen erscheinen unter dem Ultramikroskop optisch homogen.

Andererseits sind die kolloiden Stoffe in diesen Lösungen weder als feste Teilchen noch als flüssige Tröpfchen vorhanden, diese Lösungen sind weder Suspensoide noch Emulsoide,

[1]) Vgl. Fil. Bottazzi, Ricerche sopra soluzioni di colloidi organici. Arch. di Fisiol. 7, 597, 634 ff. (1909).

[2]) P. P. von Weimarn, Zur Systematik der dispersen Systeme. Koll.-Zeitschr. 7, 155 (1910).

sie finden also keinen Platz in Wo. Ostwald's Klassifikation. Und trotzdem wird doch wohl niemand leugnen wollen, daß diese Lösungen kolloiden Zustand besitzen!

Ganz anders zeigt sich uns aber der Sachverhalt, wenn wir als Kriterium der Klassifikation der erwähnten flüssigen Systeme die Beziehungen wählen, die zwischen den „dispersen" Stoffen und dem Wasser bestehen. (Wir wollen unsere Betrachtungen auf diejenigen Kolloide beschränken, deren Lösungsmittel Wasser ist.)

Wenn ein Stoff zu seinem Lösungsmittel in inniger Beziehung steht, so verändert er bekanntlich einige physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels mehr oder weniger gründlich, je nach der Natur oder Konzentration des gelösten Stoffes. Ist die Beziehung dagegen nur eine lockere, so werden die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels wenig oder praktisch gar nicht beeinflußt. Im ersten Falle nimmt die Dampfspannung des flüssigen Systems ab, es wird der Gefrierpunkt erniedrigt, der osmotische Druck wird erhöht, die Viskosität und die Oberflächenspannung werden bedeutend verändert; im zweiten Falle verändern sich osmotischer Druck, Viskosität und Oberflächenspannung wenig oder praktisch gar nicht[1]).

Die Lösungen elektrolytisch gespaltener Kristalloide (Salze, Säuren, Basen) und elektrolytisch nicht gespaltener Kristalloide (Zuckerarten, Harnstoff usw.) besitzen, im Vergleich zu ihrem Lösungsmittel, kleineren Dampfdruck, niedrigeren Gefrierpunkt, höheren Siedepunkt, im allgemeinen größere Viskosität (bis auf die Fälle „negativer Viskosität"), im allgemeinen größere oder wenig verschiedene Oberflächenspannung. Dagegen sind typische Suspensionen (feine Pulver, Bariumsulfat usw.), bezüglich der erwähnten physikalisch-chemischen Eigenschaften, nicht sehr verschieden vom reinen Lösungsmittel.

Wie verhalten sich nun kolloide Stoffe in dieser Hinsicht? Anorganische Kolloide (Eisenhydroxyd, Kieselsäure usw.) und organische Kolloide (Eiweiß, Seifen) verhalten sich nicht identisch. Die organischen Kolloide, und insbesondere die genuinen Proteine, verhalten sich, wenn sie vollkommen gelöst sind, insofern wie Kristalloide, als sie einen merklichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Wassers ausüben. Der osmotische Druck und die Viskosität ihrer Lösungen ist größer, die Oberflächenspannung ist kleiner als die des reinen Lösungsmittels.

[1]) Der Einfachheit halber berücksichtige ich hier nur drei chemisch-physikalische Eigenschaften der Lösungen: Osmotischer Druck, Viskosität und Oberflächenspannung.



Wir müssen also annehmen, daß wir es hier mit wahren Lösungen zu tun haben, in denen der gelöste Stoff in inniger Beziehung zum Lösungsmittel steht, so daß er dessen physikalisch-chemische Eigenschaften verändert.

Wir sehen aber auch, daß dieselben organischen Stoffe unter anderen Bedingungen und daß ebenso andere organische oder anorganische Stoffe die erwähnten physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels gar nicht oder kaum beeinflussen. Hierfür einige Beispiele:

Eine äußerst feine Suspension von Serumglobulin (die man durch längere Dialyse von Blutserum erhalten hat) besitzt einen sehr kleinen osmotischen Druck, ihre Oberflächenspannung unterscheidet sich kaum von der destillierten Wassers, ihre Viskosität ist verhältnismäßig klein und ist hauptsächlich auf die Gegenwart suspendierter Globulinkörnchen zurückzuführen. Diese Suspension ist kaum verschieden von der eines festen Pulvers. Fügen wir nun ein wenig NaOH hinzu, gerade genug, um das neutrale Globulin in sein Natriumsalz zu verwandeln, das in Globulin- und Natriumionen dissoziiert ist: Sofort steigt der osmotische Druck der Lösung, es steigt die Viskosität, und es vermindert sich die Oberflächenspannung. Dasselbe gilt von einer Kaseinsuspension und von einer stark dialysierten Eiweißlösung. Was ist vor sich gegangen? Infolge der Dialyse, d. h. infolge der Entfernung der Mineralstoffe, sind die Eiweißionen in undissoziierte Eiweißmoleküle übergegangen, und die Beziehungen dieser undissoziierten Moleküle zum Lösungsmittel sind viel weniger innige als die der entsprechenden kolloiden Ionen; die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels sind fast wieder dieselben geworden, wie im reinen Zustande des Lösungsmittels; der kolloide Stoff bildet nicht mehr eine Lösung, sondern eine Suspension. Die Zugabe von Alkali führt das Protein in seinen ursprünglichen Zustand zurück, also in den Zustand, den es vor der Dialyse besessen hat: es bilden sich wieder Eiweißionen und hierdurch stellt sich die innige Beziehung des kolloiden Stoffes zum Lösungsmittel wieder her. Diese Beziehung besteht hauptsächlich in einer starken Hydratisierung der Ionen. (Wo. Pauli.)

Für die Seifen der höheren Fettsäuren liegen die Verhältnisse nicht anders[1]). Die konzentrierte wässerige Seifenlösung, die unter dem Ultramikroskop fast vollständig homogen erscheint, nimmt infolge der auf

[1]) Vgl. Fil. Bottazzi und C. Victorow, „Ueber einige kolloide Eigenschaften der löslichen Seifen". Rendic. d. R. Acc. d. Lincei, Cl. Sc. fis. mat. e nat. [5] 19 (1. Halbjahr), 659 (1910).



Dialyse zurückzuführenden hydrolytischen Spaltung allmählich den Zustand einer (zunächst mikro-, dann makrogranularen) Suspension von Fettsäuren (und sauren Seifen) an. Dieselben besitzen nicht mehr dieselbe Affinität zum Wasser wie die Ionen der elektrolytisch dissoziierten Seife, so daß die Beziehungen zwischen dem Wasser und den Seifenteilchen immer lockere werden. In gleichem Maße wird die Lösung opalisierend, dann immer trüber, unter dem Ultramikroskop erscheinen glänzende Körnchen[1]), die Viskosität der Flüssigkeit nimmt ab und die

Erst nach Veröffentlichung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von einigen Untersuchungen meines Freundes A. Mayer und seiner Mitarbeiter G. Schaeffer und E. F. Terroine: „Ueber die als Kolloide betrachteten Seifen" (Compt. rend. de la Soc. de Biol. **60**, 356 [1908]; Compt. rend. 2. März 1908). Diese Untersuchungen beziehen sich jedoch hauptsächlich auf niedere Fettsäuren und deren Seifen, soweit sie die Oberflächenspannung behandeln. Unsere Ergebnisse über die Viskosität stimmen miteinander überein. A. Mayer, G. Schaeffer und E. F. Terroine schreiben nämlich: „A partir du caproate, c'est-à-dire à partir du moment où l'on a, en solution neutre, une suspension ultramicroscopique, l'addition . . . de base augmente la viscosité. Le point minimum de la courbe de viscosité est un point critique correspondant précisément au moment où la solution commence à présenter des granules ultramicroscopiques."

Die Verfasser scheinen die Verminderung der Viskosität, die durch einen Ueberschuß an Alkali eintritt, nicht bemerkt zu haben.

Auch die Untersuchungen Reyher's (Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 744 [1888]) beziehen sich hauptsächlich auf die niederen Fettsäuren.

Der Hauptwert der Untersuchungen von A. Mayer, G. Schaeffer und E. F. Terroine liegt in dem Nachweis, daß die Salze (Seifen) der Fettsäuren eine veränderliche Struktur besitzen („solutions vraies, solutions colloïdales, gelées, empois") „sous la dépendance de la réaction du milieu".

Die Bedeutung meiner Arbeit besteht dagegen im Nachweis, daß derselbe Stoff, je nachdem er als wahre (kolloide) Lösung und ionisiert, oder als mikrogranulare Suspension vorliegt, einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Lösungsmittels verändert oder nicht verändert. Da ich bei den höheren Seifen, die echte kolloide Lösungen bilden, zu fast denselben Resultaten gelangt bin wie Reyher (der die Salze niederer Fettsäuren untersucht hat, die keine kolloiden Lösungen bilden), verhalten sich die kolloiden und die kristalloiden Lösungen der Salze der Fettsäuren bezüglich ihrer Viskosität offenbar analog.

[1]) Aehnliches hat W. Biltz (Nachr. d. K. Ges. Wiss. **2**, 1 [Göttingen 1906]) an Glyzerinlösungen von frisch hergestelltem Cerhydroxyd beobachtet (vgl. A. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 310 [1905]). Nach A. Müller erleiden diese Lösungen bei der Verdünnung mit Wasser eine hydrolytische Spaltung und trüben sich daher allmählich. Nun hat W. Biltz beobachtet, daß diese Lösungen, die anfänglich unter dem Ultramikroskop nur sehr wenige sichtbare Teilchen aufweisen, sich mit fortschreitender Trübung immer mehr an leuchtenden Körnchen anreichern. Bei progressiver Verdünnung erhält man einen allmählichen und kontinuierlichen Uebergang von einer wahren Lösung zu einer Suspension (Vgl. A. Müller, Allgem. Chem. d. Koll. (Leipzig 1907), 188).

Oberflächenspannung steigt; während der Dialyse der Seifenlösung tritt ein Zeitpunkt ein, in dem die Viskosität und die Oberflächenspannung der Flüssigkeit von denen des reinen Wassers nur wenig abweichen. Fügen wir nun zu der mikrogranularen Suspension saurer Seifen und von Fettsäuren allmählich gesteigerte Mengen NaOH: dann wird die Flüssigkeit (ebenso wie eine Globulinsuspension) allmählich klarer, die vorher unter dem Ultramikroskop sichtbar gewesenen glänzenden Körnchen vermindern sich und schließlich verschwinden sie fast, die Viskosität nimmt zu, die Oberflächenspannung nimmt ab, der osmotische Druck wächst. Die Ursache hiervon ist die Ueberführung der Fettsäuren in Salze derselben, bzw. die elektrolytische Dissoziation der Seife, die Bildung der Seifenionen, die wieder in innige Beziehung zum Wasser treten, so daß dessen physikalisch-chemische Eigenschaften geändert werden.

Bekanntlich geht aus den zahlreichen Untersuchungen von Wo. Pauli und seinen Mitarbeitern über das Eiweiß, sowie aus meinen wenigen Arbeiten, die ich mit einigen meiner Mitarbeiter über verschiedene Proteinarten (insbesondere Globulinarten) und über die Seifen ausgeführt habe, hervor, daß die Viskosität der Proteinlösungen und der Seifenlösungen wieder abnimmt, ihre Oberflächenspannung dagegen wieder zunimmt, wenn die zugefügte Alkalimenge einen gewissen Betrag überschreitet. Auch meine Erklärung dieser Erscheinung ist bekannt; ich habe sie auf eine Zurückdrängung der elektrolytischen Dissoziation der kolloiden Stoffe zurückgeführt.

In diesen eben angeführten Beispielen kann sich eine kolloide Lösung in der beschriebenen Weise in eine mikrogranulare Suspension verwandeln und umgekehrt. Es gibt aber auch organische und anorganische Stoffe, die man bisher nur als mikrogranulare Suspensionen kennen gelernt hat und die man nicht in kolloide Lösungen überführen kann. Zu dieser Gruppe gehören die sogenannten Lösungen reinen Glykogens, die Suspensionen von Metallsulfiden, die sogenannten Lösungen kolloider Metalle. Der Dampfdruck und der Gefrierpunkt dieser Lösungen ist kaum kleiner, ihre Viskosität ist nicht wesentlich[1]) größer, ihre Oberflächenspannung ist kaum geringer als die entsprechenden Werte für destilliertes Wasser. Wir müssen also annehmen, daß die Beziehungen zwischen diesen Stoffen und Wasser äußerst schwach sind; sie verhalten sich wie wahre lyophobe Stoffe. Aber, wie oben

[1]) Soweit sich dies auf kolloides Platin bezieht vgl. J. Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 386 (1901).



dargelegt, hängt der lyophile oder lyophobe Zustand nicht immer von der Natur des betreffenden Stoffes ab. In der Tat erweist sich ein und dieselbe Proteinart, ein und dieselbe Seife als lyophil, wenn sie ionisiert ist, als lyophob, wenn sie undissoziiert ist. In diesen Fällen verändern sich elektrolytische Dissoziation oder Ionisierung auf der einen und hydrophiler Zustand auf der anderen Seite parallel zueinander.

Wir können also G. Ciamician's[1]) Betrachtungen über Elektrolyte und elektrolytische Spaltung auf diejenigen Kolloide ausdehnen, die die Fähigkeit besitzen, echte wässerige Lösungen zu bilden.

Es gibt wahre kolloide Ionen, die mehr oder weniger voluminös sind, und die wir als Attraktionskerne einer mehr oder weniger großen Anzahl Wasser- (Lösungsmittel-) Moleküle auffassen können, mit denen sie mannigfaltige Komplexe bilden. Es ist dies das Imbibitionswasser des Kolloids, und der Widerstand, den ein Kolloid der Trennung von seinem Imbibitionswasser entgegensetzt, ist ein Maß für die Kraft, die das Lösungsmittel an die kolloiden Ionen bindet. Ist die Bindung zwischen Lösungsmittel und Kolloidteilchen schwach, wie im Falle des Glykogens usw., so befindet sich das Wasser nicht im Zustande des Imbibitionswassers, und seine physikalisch-chemischen Eigenschaften sind nicht wesentlich verändert. Gehen die Teilchen eines Kolloids vom Ionenzustand in den Zustand elektrisch neutraler Teilchen über, so geht parallel hierzu das Imbibitionswasser in freies, nicht gebundenes Wasser über. Um die großen Verdienste C. Nägeli's auf diesem Gebiete gebührend zu würdigen, wollen wir die Kolloidteilchen im Zustand von mit Wasser durchtränkten Ionen Mizellen nennen, während wir die suspendierten Teilchen, die frei oder doch arm an Imbibitionswasser sind, als Granula bezeichnen wollen.

Die Größe und die mehr oder weniger gute Sichtbarkeit unter dem Ultramikroskop ist für die Charakterisierung dieser Teilchen nur nebensächlich. Die kolloiden Ionen können ungeheure Dimensionen besitzen und trotzdem unter dem Ultramikroskop nicht sichtbar sein, denn in Anbetracht ihrer innigen Beziehung zum Imbibitionswasser kann der Unterschied zwischen ihrem Brechungsvermögen und dem des intermizellaren Wasser äußerst klein sein, um so kleiner, je stärker die Hydratisierung der Mizellen ist. Dagegen können aber die Granula äußerst kleine Dimensionen besitzen und trotzdem, infolge ihres starken Brechungsvermögens, unter dem Ultramikroskop sichtbar sein. Die optische Homogenität kann also sowohl ein Zeichen sein von

[1]) G. Ciamician, Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 96 (1909).



äußerst kleiner Teilchengröße (submikrone Teilchen), als auch von vollständiger Ionisierung und Imbibition der kolloiden Mizellen. Daher sind das Blutplasma, das Eierklar, das normale undifferenzierte Protoplasma optisch homogene kolloide Systeme, während die sogenannten Metallkolloide, die kolloiden Sulfide, Suspensionen von Glykogen usw. optisch heterogene Systeme (unter dem Ultramikroskop) sind. Das Blutplasma und das Protoplasma, die im Normalzustand optisch homogen sind, weisen dagegen unter dem Ultramikroskop hellglänzende Granula auf, sobald ihr Ionisations- und Imbibitionszustand aus irgendeinem Grunde abnimmt. Ist ihre elektrische Ladung ganz verloren gegangen und hat sich das Wasser vom Kolloid vollständig getrennt, so fällt das Kolloid grob voluminös aus, in Flocken und Klümpchen, soweit es sich um das Plasma und verwandte kolloide Systeme handelt, in mikroskopisch feiner (Alveolar- usw.) Struktur, wenn es sich um das Protoplasma handelt.

Die wahren kolloiden Lösungen sind also optisch homogene Systeme, nicht mehr und nicht minder als die kristalloiden Lösungen, sie sind einphasige Systeme, unabhängig von ihrer Konsistenz, die von der Dünnflüssigkeit des Blutplasmas bis zur Festigkeit gewisser Protoplasmaarten oder gewisser Protoplasmadifferenzierungen wechseln kann. Diese Systeme werden heterogen, mehrphasig, wenn man den Ionisierungszustand der kolloiden Mizellen von Grund auf ändert und ihren Imbibitionszustand mehr oder weniger aufhebt.

Wenn jedoch die sogenannten Metallkolloide, wie man sie auch hergestellt haben mag, wahre mikrogranulare Suspensionen sind, wenn das äußerst disperse Metall dieser flüssigen Systeme die physikalischen Eigenschaften des Suspensionsmittels nicht wesentlich beeinflußt, so kann man wirklich nicht verstehen, weshalb man diese Systeme den wahren kolloiden Lösungen gleichstellt. Sie sind überhaupt keine kolloiden Systeme. Will man diese Systeme und die am stärksten dispersen und stabilsten Emulsionen noch länger als kolloide Systeme bezeichnen, so bedeutet dies, daß man ganz willkürlich die wahren kolloiden Lösungen als heterogene, mehrphasige Gebilde auffaßt und daß man grundlos alle diejenigen heterogenen Systeme k o l l o i d e Systeme nennt, die eine große Trennungsfläche zwischen dispersem Stoffe und Dispersionsmittel besitzen.

* * *

Wie läßt sich denn nun die angenommene Heterogenität einer völlig klaren Albumin- oder Seifenlösung nachweisen? Wendet man auf diese Lösungen die bekannten Mittel zur Trennung der Phasen eines sicher mehrphasigen Systems an, so erhält man keine einwandsfreie Entscheidung. Durch Zentrifugieren hat man auch Kristalloidlösungen konzentrieren können. Die Resultate der Ultrafiltration hängen von der Konzentration des Kolloids ab, aus dem die Membran besteht, und kommen auf eine fraktionierte Filtration der kolloiden Lösung hinaus; sie beweisen nicht einmal die Präexistenz verschieden großer Mizellen, denn wahrscheinlich bilden sich größere Mizellen in gleichem Maße, wie die Menge der intermizellaren Flüssigkeit abnimmt. Während der Ultrafiltration geht eine allmähliche Trennung der intermizellaren Lösung vor sich, so daß sich die Mizellen immer mehr einander nähern, bis sie aneinander hängen bleiben und das Kolloid in Gel übergeht. Im allgemeinen erhält man durch Ultrafiltration keinen wirklichen Desimbibitionsvorgang, d. h. keine wirkliche Trennung der Mizellen von dem sie durchtränkenden Wasser (von der Lösung), und daher wird das Kolloid nicht wirklich auf dem Filter ausgefällt; es geht nur in Gel über und diese Gelbildung ist reversibel. Vermischt man nämlich das Ultrafiltrat von neuem mit dem Gel, so geht dieses wieder in die ursprüngliche kolloide Lösung über. Da das Ultrafiltrat (bei mittleren Drucken) nichts anderes ist als die intermizellare Lösung, ist es leicht verständlich, weshalb man mit den üblichen Untersuchungsmethoden keinen wesentlichen Unterschied zwischen den Gefrierpunkten, der chemischen Reaktion usw. des Ultrafiltrats und des Blutplasmas oder Blutserums feststellen kann, wie dies R. Burian[1]) gefunden hat. Aber dies schließt nicht aus, daß der osmotische Druck der beiden Flüssigkeiten, und auch die Konzentration der H·- und OH′-Ionen, verschieden sein kann, wie ja auch die Viskosität und die Oberflächenspannung verschieden sind.

Die Beobachtung unter dem Mikroskop und unter dem Ultramikroskop beweist, daß die wahren kolloiden Lösungen optisch homogen sind, wie die Lösungen von Kristalloiden. Die elektrische Ueberführung der kolloiden Ionen ist anolog der Wanderung kristalloider Ionen. Die Beständigkeit dieser Lösungen ist sehr groß, im Gegensatz zur Mehrzahl der Suspensionen, wenigstens solange das Kolloid nicht chemisch verändert wird. Die Trennung des Kolloids

---

1) R. Burian, Ueber Ultrafiltration von Eiweiß-Salzgemischen. Arch. f. Physiol. 7, 421 (1909).

vom Wasser auf physikalischem Wege, wie z. B. durch Erwärmen, durch Schütteln usw., lassen das Kolloid nicht unverändert. Bezüglich der Erwärmung wird dies von allen Forschern zugegeben; aber auch die auf dem anderen Wege erhaltenen Niederschläge sind unlöslich, die Veränderung des Kolloids ist also irreversibel.

Bei den Wirkungen der Abkühlung muß man die Fälle des neutralen Albumins, des kolloiden Eisenhydroxyds usw. von denen des Blutplasmas oder Blutserums unterscheiden.

Im ersten Falle bewirkt die Abkühlung Ausflockung des neutralen Albumins[1]) und diese ist nur zum Teil reversibel; die Fällung des Eisenhydroxyds dagegen ist reversibel (G. Malfitano). G. Rossi hat nachgewiesen[2]), daß man die Serumproteine konzentrieren kann, indem man das Serum zum Gefrieren bringt und während des spontanen Wiederauftauens zentrifugiert. Die Wirkung des Gefrierens ist analog der der Ultrafiltration. Die Flüssigkeit, die sich abscheidet, ist nichts anderes als die intermizellare Lösung, wenn man so lange wartet, bis die Kristalloide von den unteren Schichten zu den oberen diffundieren. Eine Desimbibition der Mizellen tritt nicht ein, denn den Kräften, die eine Entwässerung bewirken würden, widersetzen sich die elektrischen Ladungen der kolloiden Ionen, die unverändert bleiben und sich nur konzentrieren. Ich konnte in der Tat nachweisen[3]), daß die Viskosität der kolloidreicheren Fraktion des gefrorenen Serums größer ist, als die der ursprünglichen Flüssigkeit, und G. Fano und M. Mayer[4]) stellten fest, daß ihre Oberflächenspannung kleiner ist. Diese Aenderung der Viskosität und der Oberflächenspannung wäre unmöglich, wenn sich das Kolloid während des Gefrierens deshydratisierte und ausfiele.

Die Methoden also, die auf Suspensionen und Emulsionen angewendet, die heterogene, mehrphasige Zusammensetzung dieser Systme beweisen, können uns nicht zu dem Schluß zwingen, daß auch die Systeme, die ich wahre kolloide Lösungen genannt habe, gleichfalls heterogene System sind; oder aber, sind sie heterogene Systeme, so sind sie es ebensosehr wie die Lösungen von Peptiden, Zucker, Amylose usw.

---

1) Arch. di Fisiol. 7, 630 (Fußnote) (1909).

2) Arch. di Fisiol. 2, 638 (1905).

3) Rendic. d. R. Accad. d. Lincei, classe d. Sc. fis. mat. e nat. [5] 17 [1], 707 (1908).

4) Arch. di Fisiol. 4, 176 (1907).

* * *

Wir können also die besprochenen flüssigen Systeme in zwei große Klassen einteilen, in Suspensionen und Lösungen.

Die Suspensionen können feste Teilchen und flüssige Teilchen oder Tröpfchen enthalten (dann auch Emulsionen genannt). Wir können weiter die Suspensionen und Emulsionen einteilen in grobgranulare oder instabile und mikrogranulare oder stabilere. Die Suspensionen können solche praktisch unlöslicher Salze sein (Bariumsulfat usw.), feiner Pulver (Tierkohle usw.), fein zerstäubter Metalle (Metallkolloide nach G. Bredig usw.), verschiedenartiger organischer Stoffe (Amylopektin, reines Glykogen, Globulin, Fettsäuren, saure Seifen usw.). Die Suspensionen können sich in kolloide Lösungen umwandeln (wie die des Globulins, die der Fettsäuren, der sauren Seifen usw.) oder auch nicht (wie die kolloiden Metalle, die Suspensionen reinen Glykogens usw.).

Die Lösungen können in drei Unterklassen eingeteilt werden: Lösungen von Ionen oder Elektrolyten, Lösungen nicht elektrolytisch gespaltener Kristalloide und kolloide Lösungen. Wählt man die Beziehungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel als Unterscheidungsmerkmal an Stelle anderer, nebensächlicher Kriterien, wie z. B. die Teilchengröße, die chemische Zusammensetzung des Stoffes und andere, so ähneln die kolloiden Lösungen mehr den Lösungen von Kristalloiden (und insbesondere von Elektrolyten) als den sogenannten kolloiden Metallen (die, wie gesagt, wahre Suspensionen sind) und als den sogenannten Lösungen reinen Glykogens usw.[1])

Die Mineralkolloide, z. B. das Eisenhydroxyd, kolloide Kieselsäure und ähnliche, sind zwischen den echten kolloiden Lösungen und den Suspensionen einzureihen, wenigstens soweit man dies heute beurteilen kann. Die bisher angestellten Untersuchungen über den osmotischen Druck[2]) und über die Viskosität[3]) der Lösungen von Mineralkolloiden

---

[1]) K. Spiro gelangt in der Tat zu dem Schluß, daß das Eiereiweiß, das Serumalbumin, das Hämoglobin, als Nichtkolloide, vielmehr als Kristalloide aufzufassen sind, und daß ihr scheinbar kolloides Verhalten auf ihr hohes Molekulargewicht zurückzuführen ist. Hofmeister's Beitr. 5, 276 (1903).

[2]) Viele dieser Arbeiten findet man bei A. Müller, Allgem. Chem. d. Koll., S. 13—15, angeführt. Insbesondere haben den osmotischen Druck kolloider Lösungen (speziell der Proteine) einwandfrei nachgewiesen E. H. Starling, R. S. Lillie, B. Moore und Roaf, deren Arbeiten bei A. Müller nicht angeführt sind, aber hierauf kann ich hier nicht eingehen. Bezüglich der Mineralkolloide und einiger Lösungen (oder Suspensionen?) von Farbstoffen (Kongorot, Benzopurpurin, „Nacht-



gestatten uns noch nicht, ein endgültiges Urteil hierüber zu fällen. Vielleicht bilden diese Lösungen ein Zwischenglied zwischen wahren kolloiden Lösungen und den stabileren mikrogranularen Suspensionen[4]).

---

blau" usw.), vgl. die neuen Arbeiten von W. M. Bayliss. Proceed. of the Roy. Soc. **81**, 269 (1909); W. Biltz und A. von Vegesack, Zeitschr. f. physik. Chem. **68**, 357 (1910) usw., deren Resultate sich zu widersprechen scheinen.

[3]) A. Garret, „Ueber die Viskosität usw. einiger Kolloidlösungen". Diss. (Heidelberg 1903), Lösungen von Gelatine, Eiereiweiß und kolloider Kieselsäure.

A. du Pré Denning, „Ueber die Viskosität und die magnetische Doppelbrechung des kolloiden Eisenoxydhydrates". Diss. (Heidelberg 1904).

G. Rossi u. O. Scarpa, „Sulla viscosità di alcuni colloidi inorganici". Arch. di Fisiol. 2, 246 (1905). (Kolloides Eisenhydroxyd.)

[4]) Bezüglich der Oberflächenspannung sagt J. Traube („Die osmotische Kraft", Pflüger's Arch. **123**, Anmerkung auf Seite 432, 1908), daß Emulsionen von Lezithin und Mastix die Oberflächenspannung des Wassers fast gar nicht erniedrigen. Dies steht aber im Widerspruch zu Arbeiten A. Pockels.

J. Traube sagt, daß auch das Albumin die Oberflächenspannung des Wassers nicht herabsetzt, während sie durch Pepton und durch die Albumosen stark vermindert wird. Ich bezweifle jedoch, daß er wahre Lösungen von Albumin verwendet hat. Er gehört zu jenen, die immer noch glauben, daß das Albumin und die Kolloide im allgemeinen keinen osmotischen Druck ausüben, und daß sie den Lösungsgesetzen nicht folgen. Dies darf uns aber nicht wundern, wenn wir bedenken, daß selbst der große Wilh. Ostwald in der letzten Auflage (1909) seines Grundriß d. allg. Chem. (S. 548) noch behauptet, daß die Kolloide keine wahren Lösungen bilden, sondern „lösungsähnliche Gebilde" und daß diese „unterliegen anscheinend nicht den Lösungsgesetzen .... sondern verhalten sich mehr wie mechanische Gemenge". Nun kann man dies wohl von den Suspensionen sagen, nicht aber von den kolloiden Lösungen. Es ist nicht zulässig, auf die Lösungen von Eiweißstoffen, von Seifen usw. die Resultate auszudehnen, die man mit eben diesen Stoffen im Zustande von Suspensionen erhalten hat, und weiter mit kolloiden Metallen, die man nur als Suspensionen kennt.

Meine Arbeit will sich dagegen wenden, daß man Suspensionen und Lösungen unter dem gemeinsamen Namen kolloider Systeme zusammenfaßt. Da die untersuchten Suspensionen mehrphasige disperse Systeme sind, hat man ohne weiteres angenommen, daß auch die kolloiden Lösungen solche Systeme seien. Außerdem hat die vorgefaßte Meinung, daß Mineralstoffe stets als Verunreinigungen zu betrachten seien, auf die man den osmotischen Druck und die übrigen Eigenschaften jener Lösungen zurückführen müsse (Eigenschaften, die verschwinden, wenn durch die Dialyse auch die letzte Spur des Mineralstoffes entfernt worden ist), verhindert, daß man auch an kolloiden Lösungen die allgemeinen Eigenschaften und Gesetze der Lösungen wiedergefunden hat. Englische Forscher (B. Moore usw.) haben zuerst darauf hingewiesen, daß die Mineralstoffe nicht Verunreinigungen sind, wenigstens teilweise, sondern chemische Bestandteile der Kolloide; sie haben darauf aufmerksam gemacht, daß eine Trennung dieser Mineralstoffe vom Kolloid eine chemische Veränderung des Kolloids selbst bedeutet. Man kann hinzufügen, daß Kolloide, die man bis zum äußersten von

Th. Graham zu Ehren mag man den Namen Hydrosole beibehalten, aber da man ihn bisher sowohl zur Bezeichnung von wahren kolloiden Lösungen als auch von Suspensionen benutzt hat, muß man sich entscheiden, für welche von beiden man ihn beibehalten will. Ich möchte ihn für die echten kolloiden Lösungen vorziehen.

Die von P. P. von Weimarn (l. c.) vorgeschlagenen Namen sind nicht annehmbar. Er möchte zwischen Dispersionen und Dispersoiden, zwischen Suspensionen und Emulsionen auf der einen Seite, und Suspensoiden und Emulsoiden auf der anderen unterscheiden, dies aber ohne rechten Grund; all diese Systeme sind Suspensionen (daß die Teilchen mehr oder weniger voluminös, fest oder flüssig sind, ist ein Nebenumstand und irrelevant). Ebenso gibt es keinen Grund dafür, einen neuen Ausdruck — Disperside — einzuführen, um damit die Lösungen zu bezeichnen, und die Lösungen fester Stoffe (Ion-Molekularsuspenside) von denen flüssiger Stoffe (Ion-Molekularemulside) zu unterscheiden, und diese beiden Gruppen wiederum von den kolloiden Lösungen, für die er einen weiteren neuen Namen geschaffen hat: Solutoide.

Ob die gelöste Substanz fest oder flüssig ist, ist eine nebensächliche Bedingung und irrelevant. Es genügt also, zwischen Ionlösungen (Lösungen von Ionen) und Moleküllösungen (Lösungen von Molekülen) zu unterscheiden. Die kolloiden Lösungen, wenigstens diejenigen, auf die ich oben hingewiesen habe, sind Ionenlösungen (Lösungen kolossaler Ionen), wahrscheinlich auch Moleküllösungen (z. B. sehr weit dialysiertes Albumin).

P. P. von Weimarn vereinigt in seinem Schema durch Uebergangspfeile Dispersionen mit Dispersoiden, Emulsionen mit Emulsoiden. Das geht an. Aber er vereinigt auch Suspensoide und Emulsoide mit Solutoiden und diese müßten einfach unseren kolloiden Lösungen entsprechen; hier kann ich nicht mehr ganz seiner Ansicht sein. Wie oben erwähnt, gibt es ja Suspensionen organischer Kolloide, die den Zustand von Lösungen annehmen können (Globulin, saure Seifen, höhere Fettsäuren usw.) und daher kann man zwischen dem einen und dem anderen Grenzzustand alle Uebergangsstadien annehmen. Es gibt aber auch Suspensionen und Emulsionen, die, ohne von Grund

---

ihren mineralischen Bestandteilen befreit hat, praktisch nicht mehr löslich sind und nicht mehr die Fähigkeit besitzen, in Ionen überzugehen; sie können keine Lösungen mehr bilden, sondern nur noch Suspensionen. Wie kann man die Eigenschaften der Lösungen in Flüssigkeiten feststellen, die der Hauptsache nach nur Suspensionen sind?



auf chemisch verändert zu werden, gar nicht, niemals den Zustand kolloider Lösungen annehmen (kolloide Metalle, Amylopektin, reines Glykogen usw.).

Eine weitere Ungenauigkeit des von Weimarn'schen Schemas besteht darin, daß danach der Uebergang von Suspensoiden und Emulsoiden in Solutoide „bei sehr hohem Dispersitätsgrade" erfolgen soll. Es ist nicht, oder doch nicht immer der Dispersitätsgrad, der eine kolloide Lösung von Globulin oder Seife von einer mikrogranularen Suspension unterscheidet. Im Gegenteil, vielleicht besitzen die Mizellen einer konzentrierten Lösung von Seifen höherer Fettsäuren mit dem in ihnen enthaltenen Imbibitionswasser zusammen größere Dimensionen als die kleinsten Granula einer sauren Seife oder einer Fettsäure. Wie dies auch sein mag, der Dispersitätsgrad ist kein Hauptcharakteristikum; was jene Lösungen hauptsächlich von jenen Suspensionen unterscheidet, sind ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften.

* * *

Als Gele, Hydrogele bezeichnet man seit Th. Graham aus einer Lösung ausgefällte oder ausgeflockte oder in Gel übergeführte Kolloide. Typische Hydrogele sind: eine in der Kälte fest gewordene Gelatinelösung, der Seifenblock, der sich in der Kälte aus einer bei erhöhter Temperatur hergestellten wässerigen Seifenlösung bildet, das Koagulum des Blutplasmas, das Koagulum gelatinöser Kieselsäure usw. Typische Fällungen erhält man, wenn man die wässerigen Lösungen der Proteine mit Alkohol, mit Alkalisalzen im Ueberschuß behandelt, wenn man sie erwärmt usw. Diese Hydrogele, Koagula und Fällungen besitzen alle feste Konsistenz und sind heterogene, mindestens zweiphasige Systeme. Es gibt aber kolloide Systeme, die fast die gleiche oder doch nur wenig geringere Konsistenz besitzen, die scheinbar Hydrogele sind, die sich aber unter dem Ultramikroskop doch nicht optisch heterogen erweisen. Hierzu gehören die Hydrogele hochkonzentrierter Gelatinelösungen, das lebende Protoplasma und einige Protoplasmadifferenzierungen (z. B. die Elemente der Augenlinse usw.). Man darf diese Systeme, die mit Rücksicht auf ihre Konsistenz Hydrogele genannt werden müssen, aber doch optisch homogen sind, nicht mit den oben erwähnten festen kolloiden Systemen verwechseln, die optisch heterogen sind, ebenso wie wir es vermieden haben, die echten kolloiden Lösungen und die mikrogranularen Suspensionen unter dem gemeinsamen Namen Hydrosole zusammenzufassen. Andererseits hieße

es wohl den Namen des großen Vaters der Kolloidchemie mißachten, wollte man die Bezeichnung Hydrogele ganz aufgeben. Wir wollen sie also beibehalten und mit Hydrogelen die festen und halbfesten, optisch homogenen Kolloidsysteme bezeichnen, während wir unter Koagula jene optisch heterogenen Systeme mit größtmöglicher Trennungsoberfläche zwischen den beiden Phasen bezeichnen wollen. Unter kolloiden Fällungen wollen wir die grobgranularen Kolloide verstehen, die sich in kurzer Zeit von der wässerigen Phase trennen, unter Entwicklung einer kleinen Trennungsoberfläche. Es gibt feste Hydrogele, Hydrogele von geringer Dünnflüssigkeit und die gewöhnlichen kolloiden Lösungen oder Hydrosole. Diese Trennung in feste und flüssige Hydrogele ist von A. Mayer[1]) eingeführt worden. Die flüssigen Hydrogele können als Zwischenglieder angesehen werden zwischen den festen Hydrogelen oder Hydrogelen par excellence und den Hydrosolen oder wahren kolloiden Lösungen. Die Koagulation oder Fällung ist ein Vorgang, bei dem sich ein mehrphasiges System aus einem einphasigen bildet, und er ist begleitet von einer Desimbibition des Kolloids (partielle Trennung des Wassers); erfolgt dieser Vorgang in einer kolloiden Lösung, so verwandelt sich diese in eine Suspension, und aus dieser scheidet sich, falls sie instabil ist, früher oder später ein Niederschlag ab; erfolgt der Vorgang in einem festen Hydrogel, so vollzieht sich die Trennung einer kolloidreicheren Phase von einer wasserreicheren Phase (die erste möge gegenüber der zweiten eine konvexe oder konkave Oberfläche besitzen) in Anbetracht der großen Konzentration des Kolloids immer in sozusagen mikroskopischen Verhältnissen und es tritt Koagulation oder Bildung eines Koagulums ein. (Die Bezeichnung Gelbildung sollte zur Bezeichnung der Bildung eines optisch homogenen Gels vorbehalten bleiben.)

Vor allem ist es die Natur oder die Konzentration des Kolloids, die den Unterschied zwischen halbfestem und flüssigem Hydrogel ausmàcht, wenigstens bei den hier in Betracht gezogenen organischen Kolloiden. Was die Natur des Kolloids anbetrifft, so denke man an die große Gerinnungstendenz der Alkaliproteine, der Säureproteine, der α-Thymonukleinsäure usw. im Vergleich zu den übrigen organischen Kolloiden. Der Einfluß der Konzentration macht sich nicht nur bei der Gelbildung der Serumproteine, infolge Ultrafiltration oder Gefrierens des Serums, und bei der Gelbildung konzentrierter Gelatinelösungen

---

[1]) A. Mayer und G. Schaeffer, Comp. rend. de la Soc. d. Biol. **64**, Nr. 14 (1908) usw.



bemerkbar[1]) (alles dies sind optisch homogene Systeme), sondern auch bei der Erscheinung, daß Suspensionen, wie z. B. die des Glykogens, mit zunehmender Konzentration ganz bedeutend visköser werden und das Bestreben haben, unter gleichzeitiger Klärung in Hydrogele überzugehen[2]).

* * *

Ich muß noch an eine physikalische Eigenschaft der Kolloide erinnern, nämlich an ihre elektrische Ueberführung. Ich gehe hierauf erst jetzt am Schlusse ein, weil diese Eigenschaft kein sicheres Kriterium bietet, um die kolloiden Lösungen von den Suspensionen zu unterscheiden. In der Tat, die Erscheinungen der elektrischen Wanderung oder elektrischen Kataphorese treten sowohl bei den Mizellen eines halbflüssigen Hydrogels oder einer optisch leeren Kolloidlösung auf, als auch bei den Granula einer ultramikroskopischen Suspension, wenn man diese Flüssigkeiten der Einwirkung eines starken elektrischen Feldes aussetzt; die verschiedenartigsten Granula und Mizellen erweisen sich, je nach ihrer elektrischen Ladung, als elektropositiv (kathodische Wanderung) oder als elektronegativ (anodische Wanderung). Ich konnte die bis dahin unbekannt gebliebene Erscheinung beobachten, daß man durch Zugabe von Elektrolyten zu ultramikrogranularen Suspensionen (von Glykogen[3]) oder zu kolloiden Lösungen von Stoffen, die durch einen solchen Zusatz nicht ausgefällt werden (Gelatine, Albumin[4]), einen Zustand erreicht, in dem das Kolloid bezw. der suspendierte Stoff weder zur Anode noch zur Kathode wandert. Es war bereits bekannt[5]), daß man durch kleine Mengen Säure oder Alkali (suspendierten Teilchen oder einer in Berührung mit Wasser befindlichen festen Wand) eine bestimmte elektrische Ladung erteilen und auch ihr Vorzeichen umkehren kann. Es ist auch leicht verständlich, daß man durch Zugabe z. B. einer Säure zu einer zur Anode wandernden Suspension oder kolloiden Lösung, bevor sie zur Kathode zu wandern beginnt, einen Zeitpunkt erreicht, in dem die elektrische Wanderung

1) Vgl. Ch. Dhéré und M. Gorgowlewski, Comp. rend. **150**, 934 (1910).

2) Vgl. Fil. Bottazzi und G. d'Errico, Pflüger's Arch. **115**, 359 (1906).

3) Fil. Bottazzi, Rendic. della R. Accad. dei Lincei, Classe sc. fis. mat. e nat. [5] **18**, 87 (1909).

4) Fil. Bottazzi und C. Victorow, Rendic. della R. Accad. dei Lincei, Classe sc. fis. mat. e nat. [5] **19** [2], 7 (1910). — Fil. Bottazzi, Arch. di Fisiol. **7**, 593 (1909).

5) W. B. Hardy, Journ. of Physiol. **33**, 284 (1905—1906) usw. — J. Perrin, Journ. de Chimie phys. **2**, 601 (1904); **3**, 50 (1905).

gleich Null ist, in dem weder eine Wanderung zur Kathode, noch zur Anode stattfindet, oder in dem die Wanderung zur Kathode gleich der zur Anode ist. In diesem Moment muß das Kolloid entweder völlig elektrisch neutral sein oder es müssen gleichstarke Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens bestehen[1]). Aber es ist nicht leicht verständlich, weshalb die elektrische Ueberführung in Gegenwart eines Ueberschusses an Elektrolyten völlig aufgehoben werden kann, seien dies nun Säuren, Basen oder Neutralsalze. Man könnte die Erscheinung vielleicht wie folgt erklären:

Die Säure oder das Alkali erteilt zunächst dem Kolloid eine positive oder negative Ladung, da es mit ihm ein elektrolytisch gespaltenes Salz bildet, so daß elektropositive oder elektronegative Kolloidionen entstehen. Steigert man jedoch die Elektrolytmenge (den Säure- oder Basezusatz), so geht die elektrolytische Dissoziation des Kolloidsalzes zurück, bis das ganze Kolloid als völlig neutrale Molekeln vorhanden ist; diese bewegen sich nicht mehr im elektrischen Felde, vielmehr wandern dann nur noch die bedeutend schnelleren Ionen des zugefügten Elektrolyten. Es kann keine Schwierigkeit bereiten, diese Erklärung für Kolloide vom Typus des Albumins, die Verbindungen von Aminosäuremolekülen sind, anzunehmen, um so mehr als die Erklärung nicht im Widerspruch steht mit Untersuchungen über die Viskosität und die Oberflächenspannung, insofern diese nachweisen, daß durch einen Ueberschuß an Säure oder Alkali die zuerst gesteigerte Viskosität wieder abnimmt (Wo. Pauli usw.) und daß die zuerst herabgesetzte Oberflächenspannung wieder zunimmt (Fil. Bottazzi usw.). Eigenartig bleibt jedoch die Erscheinung für Suspensionen vom Typus des Glykogens. Aber vielleicht irren wir uns, wenn wir das Glykogen (und daher die Zuckermoleküle, aus denen es besteht) als einen elektrolytisch vollständig undissoziierbaren Stoff betrachten. Vielleicht kann es nur bedeutend schwächer dissoziieren als die Proteine; wenn es aber ein wenig dissoziierbar ist, was ja andererseits durch die Fähigkeit der Zuckerarten bewiesen wird, echte chemische Verbindungen zu bilden (z. B. die Verbindung der Pentose mit Phosphorsäure in Nukleinsäuren), so ist es leicht erklärlich, daß die Granula einer Glykogensuspension elektronegativ geladen sind und daß ihre elektrische Wanderung in Gegenwart eines Elektrolyten im Ueberschuß aufhört.

---

[1]) L. Michaelis, Die elektrische Ladung des Serumalbumins und der Fermente. Biochem. Zeitschr. **19**, 181 (1909). Vgl. auch derselbe, ibidem **24**, 79 (1910); **27**, 68 (1910); **28**, 193 (1910); **30**, 143 (1910).



Dehnen wir obige Auffassung auf alle Suspensionen aus, so gelangen wir analog zu dem Schlusse, daß stets, also auch bei den verschiedenartigsten Suspensionen, die elektrischen Ladungen Ionenladungen sind, also auf die elektrolytische Dissoziation der suspendierten Teilchen zurückzuführen sind. Diese Dissoziation mag, wenn man will, äußerst klein sein, aber immerhin besteht sie. Hiernach würde der Unterschied im Verhalten einer Glykogensuspension und der Suspension eines elektrisch zerstäubten Metalls in Gegenwart eines Elektrolytüberschusses nur darin bestehen, daß im ersten Falle die Teilchen stabil suspendiert bleiben, während sie im zweiten ausfallen. (Unter den gleichen Bedingungen fällt das Amylopektin aus, während Gelatine gerinnt).

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich aber noch eine weitere Folgerung. Wenn man von einer elektrolytischen Dissoziation sowohl von wahren kolloiden Lösungen als auch von Suspensionen und Emulsionen sprechen kann, so kann man zwischen diesen beiden Gruppen keine absoluten Unterschiede, sondern nur Unterschiede des Grades annehmen. Man kann nicht sagen, daß die Suspensionen und Emulsionen die Eigenschaften des Suspensionsmittels gar nicht beeinflussen, sondern nur, daß sie dieselben sehr wenig beeinflussen, denn der Ionisierungsgrad der suspendierten Teilchen ist sehr gering und daher sind ihre Beziehungen zum Wasser und ihr Imbibitionsgrad sehr schwach.

Davon, welche Bedeutung man dieser Ionisierung und Imbibition beimißt, hängt es also ab, wie man das Verhältnis der mikrogranularen Suspensionen zu den wahren kolloiden Lösungen aufzufassen hat. Wie erwähnt, besteht kein absoluter Unterschied zwischen Suspensionen und Lösungen; vernachlässigen wir, daß die suspendierten Teilchen sehr schwach ionisiert sind und betrachten wir sie als praktisch nicht ionisiert, so dürfen wir doch nicht die eine Gruppe mit der anderen verwechseln, müssen vielmehr anerkennen, daß eine größere Analogie zwischen den Lösungen von Kolloiden und elektrolytisch gespaltenen Kristalloiden besteht.

Erkennt man aber diese Analogie an, die auf den von mir oben dargelegten Kriterien beruht, so ist gar kein Grund dafür vorhanden, die kolloiden Lösungen als disperse Systeme von den ionmolekularen Lösungen zu unterscheiden. Der einzige Unterschied, den wir anerkennen könnten, wäre der des Molekular-Mizellargewichts und der Löslichkeit. Solche Unterschiede sind aber nebensächlich, denn es gibt auch sehr wenig lösliche Kristalloide und lösliche Kristalloide von großem Molekulargewicht, und man denkt nicht

daran, ihre Lösungen deshalb als disperse Systeme im Sinne Wo. Ostwald's aufzufassen.

Der Ausdruck disperse Systeme könnte beibehalten werden, um nur Suspensionen zu bezeichnen. Weshalb will man aber ohne besonderen Grund einen neuen Ausdruck einführen? Sowohl die Suspensionen als auch die Lösungen sind disperse Systeme, nur daß erstere mehrphasige, letztere einphasige Systeme sind.

* * *

Schließlich glaube ich also, daß man der klassischen Einteilung in Suspensionen (heterogene oder mehrphasige disperse Systeme) und Lösungen (homogene oder einphasige disperse Systeme) treu bleiben und die Lösungen wiederum unterteilen muß in kolloide Lösungen oder Hydrosole, um die Lösungen der organischen Kolloide zu bezeichnen, und in kristalloide Lösungen. Diese Untereinteilung ist übrigens nicht wesentlich, da sie sich nicht auf einen chemischen Unterschied der Stoffe bezieht, sondern mehr auf eine Verschiedenheit des chemisch-physikalischen Zustandes. In der Tat bilden die Seifen in Alkohol eine kristalloide Lösung, in Wasser eine kolloide; Tannin bildet in Essigsäure eine kristalloide Lösung, in Wasser eine kolloide; die Aminosäuren, die kristalloide Lösungen bilden, kondensieren sich zu Polipeptiden, die wiederum kolloide Lösungen bilden; die kolloide α-Thymonukleinsäure kann leicht in nichtkolloide β-Thymonukleinsäure übergehen. Die Zahl dieser Beispiele ließe sich bedeutend vermehren.

* * *

Die kolloiden Lösungen unterscheiden sich also von den kristalloiden der Hauptsache nach durch das Volumen der Teilchen, bezw. der Ionen, und durch die sich hieraus ergebenden Eigenschaften.

Daher weisen kristalloide Lösungen neben einem sehr hohen osmotischen Druck eine geringe Viskosität auf, und sie beeinflussen die Oberflächenspannung des Wassers nur wenig; die kolloiden Lösungen dagegen besitzen neben einem kleinen osmotischen Druck eine sehr große Viskosität. Auf diese Weise lassen sich kolloide Lösungen im Gegensatz zu kristalloiden Lösungen definieren. Aber

zwischen beiden Gruppen bestehen bezüglich des osmotischen Druckes, der Oberflächenspannung, der Viskosität und der elektrischen Leitfähigkeit nur quantitative Unterschiede, während zwischen Lösungen und Suspensionen praktisch so große Unterschiede herrschen, wie zwischen einem reinen Lösungsmittel und einer Lösung.

Es ist richtig, daß durch Kondensation und Polymerisation aus einer nichtkolloiden Substanz eine kolloide entstehen kann; aber diesen Vorgang muß man scharf unterscheiden von jenem anderen, durch den kolloide Mizellen infolge Deshydratation ein mehrphasiges System bilden, in dem die Teilchen der dispersen Phase das Bestreben haben, sich unter Bildung immer größer werdender Granula zu vereinigen. Jenes ist ein wesentlich chemischer Vorgang, dieses ein wesentlich physikalischer, der von der Größe der Oberflächenenergie abhängt, die in dem Moment auftritt, wo das System aus einem homogenen in ein heterogenes übergeht.

* * *

Wenn schließlich kolloide Lösungen homogene Systeme sind, so müssen wir auch auf die Annahme verzichten, daß sich zwischen Protein- oder anderen Mizellen und Lösungen von Kristalloiden oder auch Lösungen anderer Kolloide Vorgänge abspielen können, die von der Oberflächenenergie abhängen, z. B. Erscheinungen rein mechanischer Adsorption. Diese und die Oberflächenphänomene im allgemeinen können sich nur im Zusammenhang mit einer Trennungsoberfläche von zwei oder mehreren Phasen abspielen, also nur in mehrphasigen Systemen. Wo sind nun aber die beiden Phasen des Blutplasmas z. B., oder des vollständig normalen, undifferenzierten Protoplasmas? Man kann nicht annehmen, daß in diesen Systemen die Proteinmizellen eine feste Phase bilden, die sich unterscheiden läßt von einer flüssigen intermizellaren Phase oder auch einer flüssigen Phase, die mit der anderen nicht mischbar ist, wie wir auch nicht annehmen, daß die Zuckermoleküle und das Wasser, in denen der Zucker gelöst ist, zwei verschiedene Phasen bilden.

In Kristalloidlösungen bildet das Wasser wahrscheinlich mit den Teilchen des gelösten Stoffes Komplexe, und zwischen diesen Komplexen befindet sich freies Wasser; trotzdem betrachten wir das System nicht als zweiphasiges. In den wahren Kolloidlösungen (vom Typus des Blutplasmas) bildet das Wasser (oder besser gesagt, die Lösung der

Kristalloide) mit den Teilchen des gelösten Kolloids Komplexe, und wir sagen, daß es darin im Zustand der Molekularimbibition vorhanden ist; zwischen den Komplexen wird auch Wasser (oder besser gesagt, Lösung der Kristalloide) vorhanden sein, wenigstens in verhältnismäßig verdünnten Kolloidlösungen; aber es ist nicht einzusehen, weshalb das System in diesem Falle, im Gegensatz zu Kristalloidlösungen, als zweiphasig angesehen werden sollte.

Heterogene, mehrphasige Systeme sind dagegen zweifellos alle Suspensionen und Emulsionen. Nur in diesen existiert eine Trennungsfläche zwischen verschiedenen Phasen und können sich Oberflächenerscheinungen abspielen, Adsorptionserscheinungen der in der intergranularen Flüssigkeit gelösten Stoffe, z. B. auf den Granula des betreffenden Stoffes.

Wenn es den Anschein hat, als ob sich in wahren Kolloidlösungen doch Adsorptionsvorgänge zwischen der intermizellaren Flüssigkeit und den Mizellen abspielen, so sind dies doch keine wahren Adsorptionserscheinungen, vielmehr richtige chemische Prozesse, wirkliche Reaktionen zwischen den in der intermizellaren und in der Imbibitionsflüssigkeit gelösten Ionen und den Ionen und Molekülen der Kolloidsubstanz (J. Loeb, T. Brailsford Robertson, B. Moore usw.)

Oberflächenphänomene spielen sich in den Organismen allein zwischen dem Plasma des Blutes oder der Lymphe und den in ihnen suspendierten Zellen oder den Gewebszellen ab, ferner in vakuolisierten Zellen zwischen der Vakuolenflüssigkeit und dem umgebenden Protoplasma, und in ähnlichen Phasenpaaren, die man in lebenden Organismen zahlreich antrifft.

Diese homogenen Systeme, wie das Blutplasma (wobei ich von den zellularen Zerfallprodukten, von den Fettröpfchen usw., die darin suspendiert sein können, absehen will) und das Protoplasma (wobei ich die verschiedenen Einschlüsse und die permanenten Abarten des Protoplasmas unberücksichtigt lassen will, die gut abgegrenzte Phasen sind und mit denen das Protoplasma sicherlich ein mehrphasiges Zytoplasmasystem bildet) können reversibel (oder irreversibel) in heterogene Systeme übergehen und dann in den Anfangszustand zurückkehren (oder nicht zurückkehren); unter normalen Bedingungen sind sie jedoch homogene Systeme.

Das Protoplasma bildet Paare voneinander verschiedener Phasen: nach innen mit den eingeschlossenen Stoffen (Fettröpfchen, Pigmentgranula, feste Nährstoffgranula usw.), mit den Differenzierungen des

Protoplasmas (Sekretgranula, Fibrillen, Kern usw.), mit der Vakuolenflüssigkeit der im normalen Zustand vakuolhaltigen Zellen, in seltenen Fällen mit Gasbläschen (Trennungsfläche: fest-flüssig, flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig); nach außen mit dem Plåsma der Lymphe und des Blutes. Aber, wie ich bereits oben gesagt habe, das Protoplasma selbst ist im Normalzustande ein halbflüssiges oder halbfestes homogenes Hydrogel (A. Mayer, A. Aggazzotti usw.), das mit Wasser oder wässerigen Lösungen nicht mischbar ist, und daher auch nicht mit dem Blutplasma. Erst infolge Koagulation seiner Proteine wird das Protoplasma, indem es sich deshydratisiert, heterogen, mehrphasig (eine feste, an koaguliertem Kolloid reichere Phase, die Granula, Fibrillen oder Alweolarwände bildet, und eine flüssige, an suspendiertem Kolloid arme und an Wasser reiche Phase).

Diese flüssige Phase, die hauptsächlich aus der Lösung besteht, die die Kolloidmizellen im normalen Zustand durchtränkt, und aus darin suspendierten koagulierten Proteingranula, stellt den sogenannten Zellsaft dar (wie man ihn durch Auskochen der Gewebe nach der Methode von L. Fredericq oder auch durch hydrauliches Auspressen erhält). Dieser Zellsaft präexistiert so jedoch nicht im freien Zustande im normalen Protoplasma der ausgewachsenen Zellen animalischer Gewebe (jedoch ist der flüssige Inhalt der Vakuolen dauernd vakuolisierter Pflanzenzellen ein solcher schon vorher existierender Zellsaft), und er ist auch keine kolloide Lösung, wohl aber eine Suspension. Man bedient sich daher einer falschen Ausdrucksweise, wenn man sagt, daß sich die Kolloide des Protoplasmas bei Zerstörung der Zellen in der umgebenden Flüssigkeit lösen. Die Zerstörung der Zellen an sich, sei es durch die unvermeidlich dabei auftretenden mechanischen Wirkungen, sei es durch die Berührung mit der Außenflüssigkeit, bewirkt eine Veränderung des chemisch-physikalischen Normalzustandes des Protoplasmas. Hierbei geht das System in ein heterogenes über und es treten Proteingranula auf, die erst mit der Austritts-(Desimbibitions)flüssigkeit des Protoplasmas, dann mit der umgebenden Flüssigkeit eine Suspension (nicht eine Lösung!) bilden.

Während des Verlaufs der physiologischen Protoplasmaeigenschaften spielen sich zweifellos Prozesse stärkerer (im Vergleich zum mittleren Normalzustande) Imbibition und Desimbibition ab, aber die Vorgänge der Desimbibition sind so geringen Grades und so vollständig reversibel,

daß wir, wenn sie sich innerhalb der Grenzen der physiologischen Unversehrtheit der Gewebe abspielen, nie eine dauernde mehrphasige Umwandlung des Protoplasmas beobachten[1]).

[1]) Eine ausführlichere Entwicklung dieser Anschauungen vgl. in meinem Kapitel: „Zytoplasma und Zellsäfte“ in H. Winterstein's Handbuch der vergl. Physiologie (bereits im Druck).

Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung von F. Bottazzi.

Von Wolfgang Ostwald.

Vorstehende Ausführungen sind die Antwort auf eine mehrmalige Anfrage der Redaktion der „Kolloid-Zeitschrift“ an Prof. F. Bottazzi, seine von den Anschauungen der Mehrzahl der neueren Kolloidforscher vollständig abweichenden Auffassungen über die allgemeinen Eigenschaften kolloider Systeme auch den Lesern dieser Zeitschrift vorzutragen. Der Umstand, daß diese auch a. a. O. von F. Bottazzi erhobene Kritik insbesondere die Anschauungen des Verfassers dieser Zeilen betrifft, erschien vielleicht von weniger Interesse, als der Wunsch der Redaktion, ihren Lesern in möglichster Vollständigkeit die heutigen Strömungen in der Entwicklung der Kolloidchemie vorzuführen.

Angesichts der Tatsache, daß die Ausführungen von F. Bottazzi Fragen der Begriffsbildung und Systematik betreffen, kann sich der Verfasser in seiner Erwiderung kurz fassen. Denn Begriffsbildung und Systematik eines Erscheinungsgebietes sind unter allen Umständen Zweckmäßigkeitsfragen, und die Zweckmäßigkeit derselben kann nur mit einem minimalen Nutzungskoeffizienten von vornherein diskutiert, wohl aber in mannigfacher Weise erwiesen werden. Z. B. kann sie erwiesen werden durch die Klärung und Vereinheitlichung der Beziehungen von Erscheinungsgruppen, die vorher ohne erkennbare Verwandtschaft nebeneinander standen, ferner und insbesondere durch Anregung zu neuen Untersuchungen und damit zur Auffindung neuer bemerkenswerter Erscheinungen, durch das Beleuchten oder ins Gesichtsfeldbringen von bisher nur nebensächlich betrachteten Eigenschaften und Umständen usw. Der Verfasser würde daher vielleicht am ökonomischsten verfahren, wenn er die Ausführungen resp. Begriffsbildungen und systematischen Vorschläge F. Bottazzi's sich selbst überlassen und selbst ihre möglicherweise klärenden und befruchtenden, neue Gesichtspunkte zur Erkenntnis der Kolloide schaffenden Wirkungen ausüben ließe, — wenn er also auf eine Diskussion überhaupt verzichtete. Zunächst aus Be-

dürfnis, ein Schweigen nicht als Nichtachtung der Ueberlegungen des italienischen Forschers aufgefaßt zu sehen, dann aber in der Vermutung, möglicherweise zur (aufnehmenden oder abstoßenden) Assimilation auch dieser Resultate kolloidchemischer Forschung helfen zu können, seien die folgenden Bemerkungen gemacht. Schließlich handelt es sich doch hier auch um Fragen von solcher Wichtigkeit und Allgemeinheit, daß jeder Kolloidinteressent an ihnen notwendigerweise beteiligt ist.

Die Ausführungen von F. Bottazzi bedeuten nichts weniger als den Vorschlag zur Rückkehr zu einer Auffassung der Kolloidchemie, wie sie etwa Th. Graham besaß, und wie sie insbesondere vor dem Jahre 1895, vor der bekannten Arbeit von C. Barus und E. A. Schneider von der Mehrzahl der Forscher geteilt wurde. Im speziellen hat nach seiner Ansicht die ganze Entwicklung der Kolloidchemie etwa innerhalb der letzten zehn Jahre, also z. B. die Ultramikroskopie, die Gallertfiltration, die Lehre von den dispersen Systemen mit ihren Folgerungen usw., gewiß für die spezielle Erkenntnis bestimmter kolloider Systeme, nichts jedoch für die Erkenntnis der allgemeinen Eigenschaften kolloider Systeme oder für ihre offenkundigen Beziehungen sowohl zu „echten" Lösungen als auch zu groben Dispersionen usw. beigetragen. Kolloide Lösungen „sind homogene Systeme" „nicht mehr und nicht minder als die kristalloiden Lösungen"[1]) und infolgedessen „müssen wir auch auf die Annahme verzichten, daß sich zwischen Protein- oder anderen Mizellen und Lösungen von Kristalloiden oder auch Lösungen anderer Kolloide Vorgänge abspielen können, die von der Oberflächenenergie abhängen, z. B. Erscheinungen rein mechanischer Adsorption (F. Bottazzi)". Solche „wahre" also homogene Kolloide sind z. B. Eiweißlösungen und Seifen in bestimmten Zuständen usw.

Die Konsequenzen dieser Auffassung F. Bottazzi's für die heutige Kolloidchemie sind enorm. Es gibt z. B. keine Goldhydrosole resp. Goldkolloide. „Denn es gibt aber auch organische und anorganische Stoffe, die man bisher nur als mikrogranulare Suspensionen kennen gelernt hat und die man nicht in kolloide Lösungen überführen kann. Zu dieser Gruppe gehören die sogenannten Lösungen reinen Glykogens, die Suspensionen von Metallsulfiden, die sogenannten Lösungen kolloider Metalle." „Sie sind überhaupt keine kolloiden Systeme." —

[1]) Sperrdrucke von mir. Wo. O.



„Der Dispersitätsgrad ist kein Hauptcharakteristikum.“ — „Daß die Teilchen mehr oder weniger voluminös, fest oder flüssig sind, ist ein Nebenumstand und irrelevant.“ — „Die Größe und die mehr oder weniger gute Sichtbarkeit unter dem Ultramikroskop ist für die Charakterisierung dieser Teilchen nur nebensächlich.“ Nicht der Dispersitätsgrad, sondern die „physikalisch-chemischen Eigenschaften“ unterscheiden Kolloide und Suspensionen usw.

Vielleicht zeigt nichts deutlicher als diese konzentrierte Zusammenfassung einiger Hauptresultate der Ueberlegungen von F. Bottazzi, möglichst in den eigenen Worten des Autors, den wirklich schreienden Widerspruch derselben mit den Anschauungen, welche nach der Meinung des Schreibers die Mehrzahl der heutigen Kolloidforscher vertritt. Der große Schritt, welchen die Kolloidchemie durch die Erfindung z. B. der Ultramikroskopie getan zu haben meint, ist nach F. Bottazzi eine Täuschung, da die optische Heterogenität völlig irrelevant ist. Der Einfluß des Dispersitätsgrades und die systematische Untersuchung des Einflusses seiner Variationen bei allen möglichen Eigenschaften ist für die Charakteristik kolloider Systeme völlig nebensächlich; der Hinweis des Schreibers auf die Wichtigkeit dieses Faktors Anfang 1907, auf den er sich beinahe etwas einbildete, alle die schönen Untersuchungen z. B. von The Svedberg und anderer über den Einfluß dieser Größe bei der Brownschen Bewegung, bei der Diffusionsgeschwindigkeit, bei der Optik kolloider Metalle, bei der Adsorption und Koagulation usw. haben nach F. Bottazzi nichts für die allgemeine Charakteristik der Kolloide geliefert! Man muß es wirklich als erstaunlich bezeichnen, daß heutzutage ein Forscher die überaus große und mannigfaltige Abhängigkeit anscheinend aber auch aller „physikalisch-chemischer Eigenschaften“ vom Dispersitätsgrad nicht einmal zu kennen scheint, jedenfalls aber mit keinem Worte auf ihre Bedeutung hinweist. Gewiß bestimmen die physikalisch-chemischen Eigenschaften den Charakter auch eines dispersen Systems; aber ist es wirklich möglich heute in Abrede zu stellen, daß diese Eigenschaften weitgehend qualitativ und quantitativ variieren mit dem Dispersitätsgrad? Einschließlich selbst derartig elementarer Eigenschaften wie Dichte und Löslichkeit, Abhängigkeiten usw., die längst bekannt sind? Die Bezeichnung des fein zerteilten, makroskopisch klaren suspendierten Goldes als Kolloid ist nach F. Bottazzi falsch oder doch wenigstens irreführend. Es wäre wirklich schlimm für die heutige Kolloidchemie, wenn nicht nur ein großer Teil ihrer neueren Untersuchungen, die wir als die schönsten und interessantesten anzusehen gewohnt waren, nur „nebensächliche“ Eigenschaften der Kolloide betreffen

würde, sondern wenn man sich etwa auch abgewöhnen müßte, rotes wässeriges Gold als Kolloid zu bezeichnen.

Im einzelnen möchte der Verfasser noch folgendes bemerken. F. Bottazzi scheint anzunehmen, daß die Charaktersierung der Kolloide als heterogene Systeme ausschließlich auf der Ultramikroskopie derselben beruht. Da manche Eiweißlösungen usw. (keineswegs alle) in manchen Zuständen (keineswegs in allen), z. B. im Spaltultramikroskop oder in dem Ultramikroskop von A. Cotton und H. Mouton, keine optische Heteroginität erkennen lassen, „finden sie keinen Platz in Wo. Ostwald's Klassifaktion". Dann ist also ein Gemisch von beliebig grobem Glaspulver in Kanadabalsam oder einem anderen Dispersionsmittel mit gleichem Brechungskoeffizienten kein zweiphasiges System? Und ist F. Bottazzi etwa das Verhalten von derartigen Eiweißlösungen unter einem lichtstärkeren Ultramikroskop, z. B. dem Kardioidkondensor, bereits bekannt? An welcher Stelle hat der Schreiber dieses je behauptet, daß die optische Heterogenität „das" Kriterium der Mehrphasigkeit sei? Legen nicht schon die alten Graham'schen Versuche über den Mangel an Diffundierbarkeit, über das Verhalten bei der Dialyse, über die Filtration usw. mindestens ebenso gewichtige Beweise für die „körperliche" Heterogenität kolloider Systeme ab? Und nehmen nicht sowohl E. Raehlmann als auch H. Bechhold, jeder für sich, in Anspruch, der eine auf ultramikroskopiscbem Wege, der andere mittelst der Gallertfiltration, zum erstenmale die physische Heterogenität von Eiweißlösungen nachgewiesen zu haben.

Es ist dem Verfasser auch nie eingefallen, „die kolloiden Lösungen als disperse Systeme von den ionmolekularen Lösungen zu unterscheiden", wie F. Bottazzi sagt. Ganz im Gegenteil hat er die ionmolekularen Lösungen mit einbezogen unter den Begriff der dispersen Systeme, ebenso wie die optisch heterogenen oder sonst nachweisbar grobdispersen Suspensionen und Emulsionen. Und zwar geschah dies, um den sich immer mehr häufenden Uebergangserscheinungen zwischen diesen Systemklassen gerecht zu werden. Auch die Wichtigkeit dieser Gebiete und die Notwendigkeit, sie bei einer Begriffsbildung der Kolloide und verwandter Systeme zu berücksichtigen scheint F. Bottazzi durchaus nicht anzuerkennen. Und wenn F. Bottazzi anführt, daß man doch nicht „grundlos" sogenannte kristalloide Lösungen als heterogen bezeichnen könne, so sei der Hinweis erlaubt, das tatsächlich genügend Gründe für diese Maßnahmen vorliegen, die er selbst kennt. So hat die Masse eines gelösten Moleküls unzweifelhaft einen anderen Wert als das Lösungs-

mittel, wie die Zentrifugierversuche lehren. Es ist selbstverständlich auch die elektrische Beschaffenheit eine Ions anders als die seines Lösungsmittels, desgleichen seine chemische Natur sprungweise verschieden von der des Lösungsmittels usw. Gewiß kann man in Einzelheiten differieren, was die Bewertung z. B. der neueren Versuche von The Svedberg und J. Perrin über die „körperliche Existenz der Moleküle" anbetrifft. Aber ihnen rundweg jede Beweiskraft abzusprechen, wie dies F. Bottazzi tut, wenn er die Annahme der Heterogenität molekulardisperser Systeme in Abrede stellt, erscheint allerdings etwas weitgehend. Hat sich doch z. B. H. Freundlich, der gewiß ein strenger Vertreter der klassischen physikalischen Chemie ist, der Anschauung des Verfassers angeschlossen, gemäß welcher auch molekulare Lösungen zweckmäßig als disperse heterogene Systeme aufzufassen sind, gleicherweise neuerdings auch E. Baur, und ist doch A. Smits, ein strenger Vertreter der Phasentheorie im Sinne Roozebom's zu der Auffassung gelangt, daß auch allotrope Molekülgemische ein und desselben Stoffes, wie sie z. B. bei schneller Abkühlung von Phosphor, Schwefel usw. nebeneinander bestehen, auch im Sinne der Phasentheorie als mehrphasig anzusehen sind, ganz entsprechend den sog. „Isodispersoiden" des Verfassers,

Der Verfasser glaubt, daß die Hauptschwierigkeiten in der Würdigung der neueren Entwicklung der Kolloidchemie durch F. Bottazzi darauf beruhen, daß letzterer Forscher in hohem Maße noch der Ansicht ist, daß der kolloide Zustand eine Eigenschaft ist, die relativ spezifisch für Stoffe von bestimmter chemischer Zusammensetzung ist. Auch für ihn ist die Kolloidchemie anscheinend noch die Lehre von den kolloiden Stoffen statt die Wissenschaft von dem kolloiden Zustand in erster Annäherung beliebiger Stoffe, analog etwa der Kristallographie usw. Auf diese irrtümliche Auffassung hat der Verfasser schon so oft hingewiesen (siehe z. B. Grundriß, 2. Auflage, Seite 123), daß er sich hier nicht wiederholen möchte. Nur das sei hier hervorgehoben, daß sich auch die Klassifikation der Kolloide selbstverständlich nicht auf besondere chemische Spezies von häufig anzutreffenden Kolloiden bezieht, sondern ebenfalls auf die verschiedenen kolloiden Zustände, die unter Umständen alle von ein und demselben chemischen Individuum angenommen werden können (siehe z. B. H_2O an der angeführten Stelle).

Besonders großen Wert legt F. Bottazzi auf den Solvatationszustand der dispersen Phase. Der Verfasser sieht hierin keinerlei Widerspruch zu seinen eigenen Anschauungen. Ganz im Gegenteil ist er wie F. Bottazzi überzeugt von der großen Rolle auch dieses

Faktors für die allgemeine Charakteristik der dispersen Systeme. Die Annahme eines variierenden Hydratations- oder Imbibitionszustandes involviert nämlich nichts anderes als eine der vielen Möglichkeiten einer Variation der Formart der dispersen Phase im Sinne des Verfassers. Je stärker imbibiert z. B. ein Partikelchen ist, um so mehr werden sich seine physikalisch-chemischen Eigenschaften denen einer gewöhnlichen Flüssigkeit nähern und umgekehrt. Auf die große Rolle solcher Aenderungen z. B. nur infolge von Temperatur und Konzentrationsvariation hat der Verfasser selbst aber mehrfach und mit Nachdruck hingewiesen (siehe insbesondere „Grundriß", 2. Auflage); in diesem Punkte kann der Verfasser den Ausführungen von F. Bottazzi also durchaus zustimmen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß die Feststellung F. Bottazzi's, gemäß welcher lebendes Plasma gewöhnlich ultramikroskopisch leer sei, keineswegs zutrifft. Die ausführlichsten und technisch vollkommensten ultramikroskopischen Untersuchungen über lebende Zellen sind wohl bisher von dem Mitarbeiter der Zeiss-Werke N. Gaidukov angestellt worden. Dieser Forscher ist aber zu ganz anderen Resultaten gelangt (siehe seine Monographie: Ultramikroskopie usw. in der Biologie [Jena 1910], sowie Kolloid-Zeitschrift **6**, 260 [1910]) und mehrere seiner lebenden Präparate hat der Verfasser selbst zu sehen Gelegenheit gehabt.

Wenn irgendwo, dann gilt für begriffliche und systematische Bemühungen der Ausspruch, daß man den Wert derselben „an ihren Früchten" erkennen soll. Der Verfasser kann wirklich nicht recht glauben, daß die zu früheren Entwicklungsstadien der Kolloidchemie zurückkehrende Auffassung F. Bottazzi's sich fruchtbarer erweisen wird, als die zusammenfassende Lehre von den dispersen Systemen. Er wüßte kein einziges Kolloidproblem, das durch die Auffassung F. Bottazzi's geklärt würde, während er im Gegensatz hierzu vom Standpunkt der Lehre von den dispersen Systemen unangreifbar erscheint. Wennschon also der Verfasser den Vorschlägen F. Bottazzi's keine gute Zukunft zu wünschen vermag, so bittet er wenigstens seinen Gegner ihm die freie Aeußerung dieser Bedenken nicht verübeln zu wollen.

Der Einfluß gewisser Ionen auf die elektrische Ladung von Oberflächen und ihre Beziehung zu einigen Problemen der Kolloidchemie und Biologie.

Von George Ralph Mines[1]). (Eingeg. am 8. Jan. 1912)
(Fellow des Sidney Sussex College in Cambridge.)

Inhalt.

Der Einfluß gewisser Ionen auf die elektrische Ladung von Kolloiden.

Die Wirkung von Elektrolyten auf Kolloide hat den Gegenstand sehr vieler Untersuchungen gebildet. In der vorliegenden Abhandlung beabsichtige ich gewisse fundamentale Beziehungen zu untersuchen, die zwischen der elektrischen Ladung kolloider Oberflächen und der Zusammensetzung der sie umgebenden wässerigen Lösungen bestehen.

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Johann Matula, Wien.

Ich hoffe desgleichen auch zeigen zu können, daß diese Beziehungen, welche in einigen Fällen zuerst durch biologische Experimente aufgedeckt wurden, für den Biologen von ebenso großer Bedeutung sind, wie für den Kolloidchemiker.

Methoden.

Die wichtigsten Methoden, die bei der Untersuchung des Einflusses von Elektrolyten auf die elektrische Ladung von Kolloiden angewendet wurden, können kurz wie folgt zusammengefaßt werden:

Bei Solen oder frei suspendierten Teilchen:

1. Wanderung im elektrischen Felde.
2. Fällungsmethoden.

Bei Gelen oder Substanzmassen:

3. Elektrische Endosmose.
4. Färbungs- und Adsorptionsmethoden.
5. Konzentrationskettenmethode.

Ehe wir die Darstellung der mit Hilfe dieser Methoden gewonnenen Ergebnisse versuchen, mögen zunächst einige allgemeine Bemerkungen über diese verschiedenen Methoden hier vorgebracht werden.

1. Die Wanderung in einem elektrischen Felde.

Die Anwendung dieser Methode hat uns Aufklärungen von tiefgehendem Interesse und Bedeutung geliefert. Wir verweisen bloß auf die Arbeiten von H. Picton und S. E. Linder[1]), W. B. Hardy[2]) und E. F. Burton[3]). H. Picton und S. E. Linder zeigten mit Hilfe dieser Methode zum ersten Male, daß gewisse kolloide Lösungen elektrisch geladene Stoffteilchen enthalten, während W. B. Hardy zeigte, wie die Ladung kolloider Globulinlösungen durch die Elektrolyte der Lösung, und zwar besonders durch Säuren und Alkalien bestimmt wird. E. F. Burton wendete diese Methode mit Erfolg bei seinen Untersuchungen metallischer Sole an. So wertvoll auch diese Methode zweifellos ist, so ist sie doch nicht immer imstande, uns bezüglich der Ladung der Teilchen in einer kolloiden Lösung die gewünschte Auskunft zu erteilen. So z. B. sind die erhaltenen Ergebnisse bei einer Hämoglobinlösung von großer Kompliziertheit und das nämliche gilt für eine Lösung von Kongorot. (W. M. Bayliss[4]).)

---

1) H. Picton und S. E. Linder, Journ. Lond. Chem. Soc. **61**, 148 (1892).
2) W. B. Hardy, Journ. Physiol. **24**, 288 (1899).
3) E. F. Burton, Univ. Toronto, Physical papers **36** (1910).
4) W. M. Bayliss, Proc. Roy. Soc. **84**, 229 (1911).

Außerdem ist die Methode bei Gegenwart irgendwelcher großer Salzkonzentrationen unanwendbar.

2. Fällungsmethoden.

Mittels dieser Methoden wurden wahrscheinlich mehr Experimente über den Einfluß von Elektrolyten auf Kolloide ausgeführt als mit irgend einer andern. Sie beruhen im wesentlichen auf der Tatsache, daß im Falle einer elektrischen Ladung der Teilchen eines Sols, die Neutralisation der Ladung derselben durch entgegengesetzt geladene Ionen im allgemeinen eine Agglutinierung der Teilchen hervorruft. Das Kriterium dieser Veränderung kann mittels ultramikroskopischer Untersuchung erhalten werden; gewöhnlich offenbart sich jene schon dem bloßen Auge in einer Aenderung der Durchsichtigkeit, in dem Entstehen eines Niederschlags, in einem Farbwechsel oder in der Umwandlung des Sols in ein Gel. Die Methode ist einer ausgedehnten Anwendung fähig und erfordert keine spezielle Apparatur.

Auf eine wichtige, in manchen Fällen eintretende Komplikation wurde jüngst von J. G. Hopkins hingewiesen[1]). Die Ionen können auf die Kolloidteilchen in mehr als einer Weise einwirken: einerseits bloß als Träger elektrischer Ladungen, andererseits aber, indem sie eine chemische Verbindung mit der die kolloiden Teilchen zusammensetzenden Substanz eingehen. Diese beiden Wirkungsweisen können auf die Auslösung entgegengesetzter Effekte abzielen; so z. B. besteht im Falle des Bence-Jones'schen Eiweißkörpers die eine Wirkungsweise in einer Fällung, die andere in einer Lösung. Indem J. G. Hopkins die Verschiedenheiten der Temperaturkoeffizienten der beiden Vorgänge benutzte, gelang es ihm diese Unterscheidung zu treffen.

Abgesehen von dieser Art von Wirkung kann die Fällung infolge der Umkehr der Ladung der Kolloidteilchen unterbleiben. Dies ist dann zu erwarten, wenn Ionen von großer Ladungskraft zur Lösung hinzugefügt werden. Diese Erscheinung kann sowohl bei „irreversiblen“ als auch „reversiblen“ Kolloiden beobachtet werden.

Die Methode der gegenseitigen Ausfällung von Kolloiden entgegengesetzten Vorzeichens ist bei Untersuchungen über die Einwirkung von Elektrolyten auf die Ladung der Teilchen nicht anwendbar; ausgenommen sind davon nur jene Fälle, in denen gezeigt werden kann, daß die Ladung des zweiten im Versuch verwendeten Kolloids durch den speziellen Elektrolyten, dessen Einwirkung auf die Ladung des ersten Kolloids Gegenstand der Untersuchung ist, nicht affiziert wird.

[1]) J. G. Hopkins und Savory, Journ. of Physiol. 42, 189 (1911).

3. Elektrische Endosmose.

J. Perrin[1]) hat einen ausgezeichneten Bericht der Geschichte dieses Gegenstandes gegeben. Im Wesen ist dies die Umkehrung dessen, was wir als Methode der elektrischen Wanderung bezeichnet haben. Das kolloide Material wird entweder in einer Membran oder als ein aus Pulver gebildeter Pfropf fixiert; dieses Diaphragma wird nun mit Flüssigkeit getränkt und wenn nun beiderseits eine gewisse Menge der gleichen Flüssigkeit vorhanden ist, wird zwischen beiden Anteilen der Flüssigkeit mit Hilfe einer Batterie eine starke elektrische Potentialdifferenz erzeugt. Wenn nun das Kolloid hinsichtlich der es durchtränkenden Flüssigkeit eine elektrische Ladung aufweist, so wird sich, da die Teilchen an einer Wanderung mechanisch verhindert sind, die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung als das Kolloid bewegen. In den Händen J. Perrin's und anderer hat diese Methode zu sehr interessanten Ergebnissen geführt: die Beschränkungen derselben sind augenscheinlich mit jenen der Methode im Zusammenhang. So können z. B. bei einem länger andauernden Experiment die elektrolytischen Aenderungen an den Polen nicht mehr vernachlässigt werden, und an den Oberflächen des Diaphragmas können daher ionische Polarisationserscheinungen auftreten, welche die Erklärung der beobachteten Tatsachen erschweren.

Wir werden später noch auf J. Perrin's Schlußfolgerungen zurückkommen.

4. Adsorptions- und Färbungsmethoden.

Die gegenseitige Anziehung von entgegengesetzt geladenen Kolloiden ist bei der Erforschung der Elektrolytwirkung auf die Ladung im Falle von Gelen oder Membranen von größerem Werte, als wenn beide Kolloide in Form von Solen vorliegen. Dies ist der Tatsache zuzuschreiben, daß eine Oberfläche oder Membran von ihr nicht tatsächlich angehörigen Ionen freigewaschen werden kann, während ein solches Auswaschen bei getrennten Teilchen in der Regel nicht durchführbar ist. Viele Farbstoffe stellen kolloide Lösungen vor, in welchen die gefärbten Teilchen elektrisch geladen sind. Die Arbeiten von W. M. Bayliss[2]) und J. Larguier des Bancels[3]) haben gezeigt, daß viele Färbungserscheinungen durch Adsorption zwischen Gewebe und Farbstoff erklärt werden können und daß in gewissen Fällen die Wirkung von Beizen auf

[1]) J. Perrin, Journ. de Chimie physique 2, 601 (1904).
[2]) W. M. Bayliss, Biochemical Journ. 1, 175 (1906).
[3]) J. Larguier des Bancels, Compt. rend. 149, 316 (1909).

dem Einfluß beruht, den dieselben auf die elektrische Ladung des Gewebes haben. So ist es in vielen Fällen möglich, mit Hilfe eines technisch einfachen Verfahrens zu prüfen, ob ein bestimmtes Ion eine Aenderung der Ladung einer Membran bewirkt hat, die auch nach dem Auswaschen fortbesteht. Aber es ist klar, daß ein geladener Farbstoff bei Gegenwart eines Ueberschusses dieses Elektrolyten in der umgebenden Flüssigkeit zur Prüfung der elektrischen Ladung einer Membran nicht verwendet werden kann, es sei denn, daß nachgewiesen werden kann, daß der Elektrolyt die Ladung des Farbstoffes nicht wesentlich verändert. Die Methode gewährt den klarsten und einfachsten Nachweis des wichtigen Punktes, daß gewisse Elektrolyte bei ihrer Einwirkung auf gewisse Oberflächen Aenderungen in deren Ladung erzeugen, welche selbst nach länger fortgesetztem Auswaschen, in einer von jenen Elektrolyten freien Lösung, bestehen bleiben.

5. Methode der Konzentrationsketten.

Worm-Müller[1]) hat im Jahre 1870 experimentell nachgewiesen, daß die Einschaltung einer Membran an der Berührungsstelle zweier Lösungen die Kontaktpotentialdifferenz derselben verändert und daß verschiedene Membranen dieselbe in verschiedener Ausdehnung verändern[2]). Wilhelm Ostwald[3]) hat 1890 gezeigt, daß die Ionenpermeabilität einer Membran eine Funktion ihrer elektrischen Ladung sein muß und daß ein und dieselbe Membran von Zeit zu Zeit in Abhängigkeit ihres elektrischen Zustandes sich ändern kann.

Die Tatsache dieser Beziehung zwischen der elektrischen Ladung einer Oberfläche und der Ionenpermeabilität derselben gibt uns ein Mittel an die Hand, das Frühere mit Hilfe einer bequemen Methode zu untersuchen. Chanoz[4]) lieferte den experimentellen Beweis, daß die Aenderung, welche in einer tierischen Membran durch die Einwirkung von Säure oder Alkali hervorgerufen wurde, durch die Wirkung der Membran auf eine symmetrische Flüssigkeitssäule nachgewiesen werden konnte. Er zeigte weiter, daß die durch Säure hervorgerufene Wirkung auf die Ionenpermeabilität auch während fortgesetzten Waschens beibehalten wurde. Dies schreibt er der Fixierung von Wasserstoffionen durch die Membran zu.

1) Worm-Müller, Pogg. Annalen **140**, 114 (1870).
2) Dieser Punkt ist weiter in einer neueren Arbeit von Cybulski und Dumin-Borkowski behandelt worden.
3) Wilh. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 71 (1890).
4) Chanoz, Compt. rend. **149**, 316 (1909).

Das Vorhandensein einer elektiven Ionenpermeabilität von Membranen ist öfters erkannt worden; jedoch glaube ich, daß es zuerst Chanoz war, der experimentell zeigte, daß Elektrolyte eine Membran in der Weise affizieren, daß sie ihre elektive Ionenpermeabilität beeinflussen.

Ehe ich von diesen Forschungen Kenntnis erhielt, hatte ich eine etwas verschiedene, aber hiermit eng verwandte Methode angewendet.

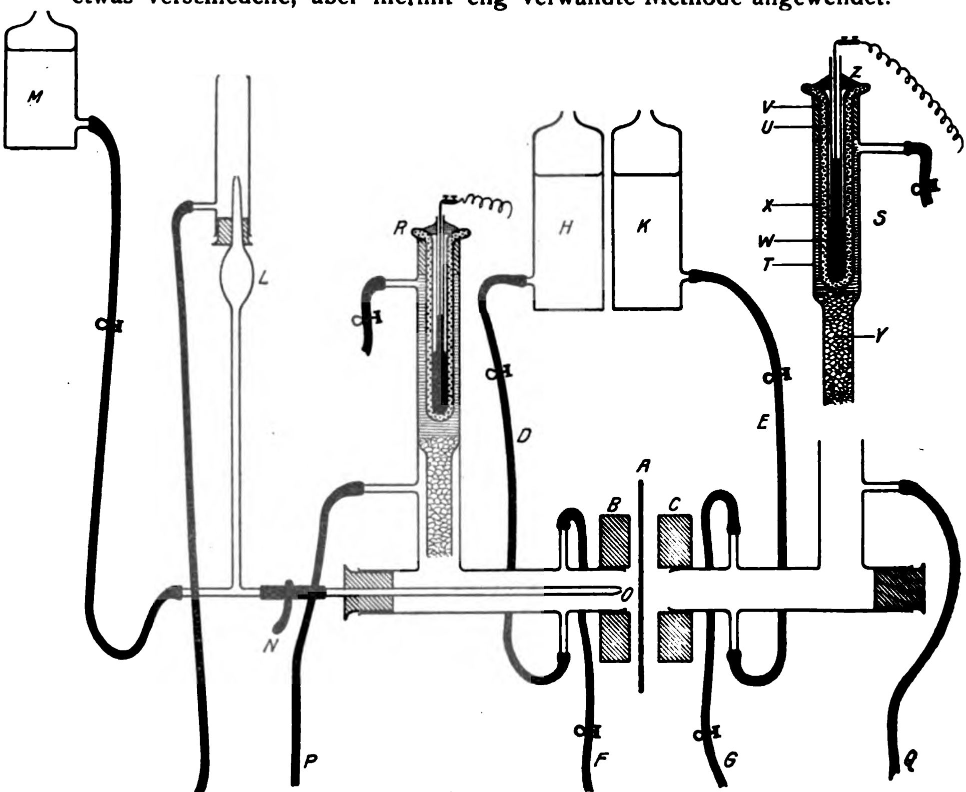


Fig. 1
Apparat zur Untersuchung der elektrischen Verhältnisse vom Membranen.

Da dieselbe gewisse Vorteile besitzt und da die mit derselben erhaltenen Resultate in dieser Abhandlung häufig erwähnt werden, so mag hier eine kurze Beschreibung einer Form des Apparates, den ich für gut anwendbar gefunden habe, wiedergegeben werden.

In dieser Form zeigt der Apparat gewisse Vorteile gegenüber jenem, welchen ich an anderer Stelle beschrieben habe[1]). Fig. 1 zeigt einen partiellen Schnitt durch die wesentlichen Bestandteile des Apparates.

[1]) G. R. Mines, Journ. of Physiol. **40**, 327 (1910).

Zwischen den dicken Gummistücken B und C befindet sich die Membran A eingeklemmt. In der Figur erscheinen jene voneinander entfernt, wie sie es zum Zwecke der Beseitigung oder der Befestigung der Membran sind. Die Glasröhren, an deren Ende die Stücke B und C montiert sind, können mit Hilfe der Röhren D, E, F, G, mit Salzlösungen gefüllt oder ausgewaschen werden. Die Flaschen H und K enthalten dieselbe starke Salzlösung. Die Pipette L kann von der Flasche M aus mit verdünnter Salzlösung gefüllt werden. Wird die Klemmschraube N entfernt, so erfolgt ein Ausströmen des Inhaltes von L durch die Ausflußöffnung O, die bei in Stand gesetztem Apparat knapp über der Membranoberfläche liegt. Die Röhren P und Q dienen zum Abfluß überschüssigen Wassers. Was die Elektroden R und S anlangt, so erscheint in der Zeichnung R an seinem richtigen Platze, während S davon entfernt, gesondert gezeichnet ist. Ich verwendete zuerst unpolarisierbare Elektroden, die aus in eine Zinksulfatlösung tauchenden Zinkstäben bestanden, wie sie häufig physiologischen Zwecken dienen; aber in Anbetracht der großen Schwierigkeit, dieselben auf das gleiche Potential zu bringen, habe ich sie durch eine spezielle Form der Kalomelelektrode ersetzt, deren Einrichtung in S dargestellt ist. Das Glasrohr T enthält eine Röhre U aus unglasiertem Porzellan, die in dasselbe durch den Kautschukring V gesteckt ist. Der untere Teil von T ist mit Baumwolle ausgestopft, die mit Salzlösung getränkt ist (Y). Der Raum X ist mit einem Kalomelbrei und mit Salzlösung gefüllt, während U Quecksilber enthält; mit W ist der Kontakt durch einen Platindraht geschaffen, der in das Quecksilber enthaltende Rohr eingeschmolzen und bei Z mittels Siegellack befestigt ist. Die von R und S abführenden Drähte sind vermittels geeigneter Schlüssel mit einem Galvanometer verbunden. Ein Instrument mit beweglicher Spule vom d'Arsonval'schen Typus, mit 300 Ohm Widerstand und einer Empfindlichkeit bis zu 10^{-9} Ampère erscheint hierzu geeignet.

Beim Gebrauch des Apparates wird die zu prüfende Membran in der angedeuteten Weise eingeschaltet und die beiden Teile des Apparates in einem Holzgestell befestigt. Die Röhren werden nun mit einer starken Salzlösung gefüllt (n/2 NaCl ist dazu geeignet), so daß also die Membran sich mit dieser Lösung sättigt. Nun wird der Nullpunkt des Lichtbildes des Galvanometers abgelesen und notiert. Dann wird die Klemme N entfernt und die maximale Ablenkung des Galvanometers, während der Zeit des Ausströmens der verdünnten Salzlösung (n/10 NaCl) gegen die Membranoberfläche, beobachtet. Die Richtung und Größe der Ablenkung hängt von der Natur und

der vorhergegangenen Behandlung der Membran ab. Bei Abwesenheit der Membran erzeugt der Ausfluß der Lösung keine Ablenkung.

Die mit einem im Prinzipe ganz gleichen Apparat ausgeführten Experimente werden in einem späteren Abschnitt dieser Abhandlung besprochen werden. Wir werden nun im folgenden die Darstellung der mittels dieser verschiedenen Untersuchungsmethoden gewonnenen Hauptergebnisse versuchen.

Allgemeine Erörterungen hinsichtlich der Wirkung von Ionen auf die elektrische Ladung von Oberflächen in wässeriger Lösung.

Jedes Ion zeigt die Tendenz, seine eigene Ladung auf eine Oberfläche zu übertragen, d. h. mit anderen Worten, jedes Kation ist bestrebt, die Ladung mehr positiv, jedes Anion dieselbe mehr negativ zu machen. Die Wirksamkeit von verschiedenen Ionen variiert außerordentlich und ist in manchen Fällen verschwindend klein. Der obige allgemeine Satz umfaßt solche Fälle und ist von allgemeinster Gültigkeit.

Es wird von Vorteil sein, das, was von den Einwirkungen der Kationen auf die elektrische Ladung der Oberflächen bekannt ist, nach der folgenden Gruppierung zu betrachten:

A. Die Wichtigkeit der Wasserstoffionenkonzentration.

B. Die Einwirkung anderer einfacher Kationen außer Wasserstoff.

C. Die Einwirkung gewisser komplexer Kationen.

A. Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration.

Da das Wasser in geringem Maße elektrolytisch dissoziiert ist, so enthält jede wässerige Lösung sowohl Wasserstoff- als Hydroxylionen. Das Produkt der Wasserstoffionen und der Hydroxylionen ist bei gegebener Temperatur konstant. In einer neutralen Lösung sind $H^{\cdot}$ und OH' in gleichen Konzentrationen vorhanden. Ist $H^{\cdot}$ im Ueberschuß vorhanden, so reagiert die Lösung sauer, ist OH' im Ueberschuß, so ist die Lösung alkalisch. Da die $H^{\cdot}$- und OH'-Konzentrationen von irgendeiner wässerigen Lösung in einfachen Beziehungen stehen, so ist die Reaktion der Flüssigkeit oder, mit anderen Worten, das Verhältnis zwischen freien Wasserstoffionen und freien Hydroxylionen, bei einer gegebenen Temperatur, vollständig durch die Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration ($C_{H^{\cdot}}$) bestimmt.

Die $C_{H^{\cdot}}$ einer vollkommen neutralen Flüssigkeit beträgt bei 18° C $10^{-7,07}$ Grammionen im Liter. Wenn $C_{H^{\cdot}}$ größer ist als dieser Wert,

so reagiert die Lösung sauer, ist $C_{H}\cdot$ aber kleiner, so reagiert die Lösung alkalisch. Nun bezeugen die verschiedensten Experimente die Tatsache, daß die H'-Ionenkonzentration einer Lösung in vielen Fällen von der größten Bedeutung für die elektrische Ladung von Oberflächen ist, mit denen jene in Berührung steht. Alle von uns aufgezählten Methoden haben Beweise geliefert, welche die Bedeutung dieses Punktes hervorheben. Zuerst zeigte dies W. B. Hardy mittels der ersten und zweiten Methoden für das Globulin. J. Perrin wies es für eine Reihe von Substanzen mit Hilfe der dritten Methode nach, J. Larguier des Bancels stellte es für gewisse Gewebe mittels der vierten Methode und Chanoz für tierische Membranen mittels der fünften von uns erwähnten Methode fest.

Alle diese Methoden stimmen darin überein, daß sie zeigen, daß Abnahme der $C_{H}\cdot$ der Lösung bewirkt, daß die elektrische Ladung der mit der Lösung in Berührung stehenden Oberfläche mehr negativ wird; Vergrößerung der $C_{H}\cdot$ bewirkt, daß die Ladung mehr positiv wird. Wie aus den Arbeiten von W. B. Hardy und anderen hervorgeht, ist die Reaktion einer Lösung, in welcher die elektrische Ladung einer bestimmten Oberfläche auf Null reduziert wird, nicht immer neutral. Der „isoelektrische Punkt" variiert für verschiedene Substanzen. Aber es ist keine Ausnahme des eben erwähnten Satzes bekannt, der in Wirklichkeit nur ein Spezialfall des allgemeinen Gesetzes ist, das wir an den Beginn dieses Abschnittes gestellt haben. Es muß hervorgehoben werden, daß die Größe der Aenderung der elektrischen Ladung, welche durch eine gegebene Aenderung in der Wasserstoffionenkonzentration bewirkt wird, bei verschiedenen Substanzen auch sehr verschieden ist. Dies zeigen besonders die Experimente der zweiten Methode. H. Picton und S. E. Linder fanden, daß das Wasserstoffion nur um weniges stärker ändernd als das Natriumion auf die Ladung des kolloiden As_2S_8 wirkt; W. B. Hardy fand beim Goldsol das H^+ zweimal so stark als das Na-Ion und beim Mastix 30 mal stärker als Na^+; während im Falle des kolloiden Nastvogel'schen Osazons von H. J. H. Fenton und W. A. R. Wilks[1]) gezeigt werden konnte, daß das Wasserstoffion eine ca. 300 mal so große Wirkung als das Natriumion hat; und endlich bei solchen Solen, wie es z. B. eine Lösung von Eiklar ist, ist die Wirksamkeit des Wasserstoffions auf die Ladung viele Millionen mal größer, als die des Natriumions.

[1]) H. J. H. Fenton und W. A. R. Wilks, Proc. Cambridge Phil. Soc. 16, 64 (1910).



Wir werden später noch auf die mögliche Erklärung dieser Unterschiede zu sprechen kommen. Vorderhand haben wir genug gesagt, um eine besondere Betrachtung der $C_{H^\cdot}$ einer Lösung zu rechtfertigen, wenn wir uns mit ihrer Wirkung auf die elektrische Ladung einer Oberfläche beschäftigen; denn es ist klar, daß

a) schon sehr geringe Aenderungen der $C_{H^\cdot}$ einer Lösung die Ladung gewisser Arten von Oberflächen tiefgreifend verändern können;

b) das Aenderungen der $C_{H^\cdot}$ des Wassers nicht bloß durch die beabsichtigte Hinzufügung erzeugt werden, sondern daß dabei auch die Lösung der atmosphärischen CO_2 und die hydrolytische Dissoziation von Salzen eine Rolle spielen kann;

c) daß jede wässerige Lösung eine $C_{H^\cdot}$ besitzen muß, geradeso, wie sie eine Temperatur haben muß.

Bei wässerigen Lösungen ist die $C_{H^\cdot}$ ein immer vorhandener und sehr bedeutungsvoller Faktor.

Die Bedeutung der hydrolytischen Dissoziation für die Elektrolytwirkung.

Die Tatsachen, daß die $H^\cdot$-Ionenkonzentration einer Lösung häufig einen Faktor von höchster Bedeutung für die Bestimmung der elektrischen Ladung einer mit dieser Lösung in Berührung stehenden Oberfläche vorstellt und daß die Empfindlichkeit gegenüber dem Charakter der Lösung für verschiedene Oberflächen sehr schwankend ist, machen es verständlich, daß bei der Untersuchung der Einwirkung irgendeines Salzes auf die Oberflächenladung, es sehr wichtig ist festzustellen, ob das Salz mit dem Wasser im Sinne einer Aenderung der $H^\cdot$-Konzentration reagiert. Viele Beobachter haben die wichtige Tatsache, daß einige der von ihnen verwendeten Salze im Wasser hydrolytisch dissoziiert werden und andere hingegen nicht, vollständig vernachlässigt. Besonders häufig besitzen Salze mit mehrwertigen Ionen die Fähigkeit, hydrolytisch zu dissoziieren[1]); jedoch existiert glücklicherweise eine Gruppe dreiwertiger Kationen, deren Lösungen diese Komplikationen nicht aufweisen.

Die Wirkung der hydrolytischen Dissoziation eines Salzes ist eine zweifache. Wir wollen hier bloß die Kationen behandeln, obgleich natürlich ähnliche Betrachtungen bei den Anionen angestellt werden können. Betrachten wir z. B. eine verdünnte Lösung von Aluminiumchlorid in einer Konzentration von n/100. Eine solche Lösung kann nun, wie wir zunächst annehmen wollen, einer vollständigen elektro-

[1]) H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 193 (1899).

lytischen Dissoziation unterliegen. Die Lösung ist sauer, d. h. sie enthält einen Ueberschuß von H·-Ionen. Dies kommt daher, weil die Dissoziationskonstante des Aluminiumhydroxyds so gering ist, daß die Al···-Ionen bei Gegenwart einer derartigen OH′-Konzentration, wie sie das reine Wasser besitzt, nicht bestehen können, ohne sich mit diesem zum Teil in nichtdissoziiertes Aluminiumhydroxyd zu verbinden. So werden also aus der Lösung Al···-Ionen entfernt und Wasserstoffionen ihr hinzugefügt. Die tatsächliche Wirkung der hydrolytischen Dissoziation auf die Wirkungweise irgendeines Salzes bezüglich der elektrischen Ladung einer Oberfläche, wird natürlich von den relativen Wirksamkeiten des Wasserstoffions und des ausgeschiedenen Kations in bezug auf die spezielle Oberfläche abhängig sein. Da dieses Verhältnis für verschiedene Oberflächen sehr variiert, so ist klar, daß die Vernachlässigung der hydrolytischen Dissoziation in den Fällen, wo eine solche vorhanden ist, selbst bei bloß qualitativen Untersuchungen unzulässig ist; ist aber eine quantitative Vergleichung zwischen den Wirkungen verschiedener Ionen angestrebt, so ist es selbstverständlich widersinnig, einen Faktor außer acht zu lassen, der in einer solchen Weise die Konzentration der beteiligten Ionen verändert.

Wir können diese Tatsache an Hand des folgenden, aus vielen ähnlichen Fällen herausgegriffenen Beispiels illustrieren. Lösungen von Berylliumsalzen spalten das zweiwertige Ion Be·· ab, unterliegen aber der hydrolytischen Dissoziation; Lösungen von Magnesiumsalzen geben das zweiwertige Ion Mg·· ab und unterliegen nicht der hydrolytischen Dissoziation. Vergleichen wir nun Lösungen jener Salze, die äquivalente Konzentrationen des Metalls aufweisen, so finden wir bei Prüfung von gekochtem Eiklar (Methode 2) oder von Gelatine (Methode 5), daß das Beryllium in viel stärkerem Maße seine positive Ladung überträgt als die Magnesiumlösung. Prüfen wir aber kolloides Gold oder Arsensulfid, so erweist sich die Magnesiumlösung als stärker wirksam als die Berylliumlösung. Die Erklärung ist einfach. In der Berylliumlösung ist ein Teil der Be··-Ionen verschwunden und an ihre Stelle ist ein chemisch-äquivalenter Betrag von Wasserstoffionen getreten. In der Magnesiumlösung hat eine derartige Umsetzung nicht stattgefunden. Infolgedessen ist die Be-Lösung ärmer an zweiwertigen Kationen, aber reicher an H-Ionen als die Mg-Lösung. Ist das Kolloid nun H-Ionen gegenüber empfindlicher als zweiwertigen Kationen, so wird die erstere Lösung die Ladung mehr beeinflussen als die letztere — und dies ist der Fall beim gekochten Eiklar und bei der Gelatine — ist das Kolloid hingegen zweiwertigen Kationen gegenüber empfind-

licher als H·-Ionen, so wird das Umgekehrte stattfinden — und dies ist der Fall beim Goldsol. Aus analogen Gründen variiert die Wirksamkeit von Aluminium- und Skandiumsalzlösungen (welche hydrolytisch dissoziieren), verglichen mit der Wirksamkeit der Salze der seltenen Erden (welche nicht hydrolytisch dissoziieren), entsprechend der Empfindlichkeit des geprüften Kolloids gegenüber H-Ionen und einfachen dreiwertigen Ionen.

B. Der Einfluß anderer Kationen außer den H·-Ionen.

Die frühesten Experimente, welche uns über diesen Gegenstand Aufschluß gaben, wurden mit Hilfe der zweiten Methode ausgeführt, aber auch all die anderen Methoden wurden seitdem herangezogen, so z. B. die erste von E. F. Burton, die dritte von J. Perrin, die vierte von J. Larguier des Bancels und die fünfte von mir.

H. Schultze[1]) lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der Wertigkeit für die Fällungskraft von Salzen, während W. B. Hardy die Beobachtungen von H. Schultze und H. Picton und S. E. Linder erweiterte. Indem er ihre Beziehungen zur elektrischen Ladung der betrachteten Teilchen feststellte, gelangte er zur Aufstellung der bekannten sogenannten „Hardy'schen Regel".

Die Experimente, welche mit all diesen verschiedenen, erwähnten Methoden ausgeführt wurden, haben gezeigt, daß, wenn einfache Metallionen, bei denen die Verhältnisse nicht durch die hydrolytische Dissoziation kompliziert werden, verglichen werden, sich die zweiwertigen Ionen bezüglich der Uebertragung elektrischer Ladungen auf Oberflächen, stärker erweisen als einwertige, und dreiwertige wieder stärker als zweiwertige. Ueber den Einfluß vier- oder fünfwertiger Ionen liegen gegenwärtig, soviel mir bekannt ist, keine zuverlässigen Experimente vor, da die Salzlösungen, die derartige Ionen enthalten, einer weitgehenden hydrolytischen Dissoziation unterliegen[2]).

Die relativen Konzentrationen von Ionen verschiedener Wertigkeit, welche nötig sind, gleiche Wirkungen hervorzubringen, variieren sehr bei verschiedenen Materialien. Wir werden gleich zeigen, daß die Werte jener Verhältnisse von großem Interesse sind, indem sie uns ein Mittel zur Charakterisierung gewisser Eigenschaften von Oberflächen und kolloiden Substanzen in die Hand geben.

---

1) H. Schultze, Journ. f. prakt. Chemie 25, 431 (1882).
2) H. Ley, l. c.

C. Einfache und komplexe dreiwertige Kationen.

Das Vorhandensein von Unterschieden in den Ladungswirkungen von gleichwertigen Ionen ist in den verschiedensten Fällen erkannt worden; so z. B. besteht bei der Sedimentation des Tones eine Differenz in der Wirksamkeit von Kalium und Natrium.

N. Pappadà[1]) hat für gewisse Fälle gezeigt, daß die koagulierende Kraft von Ionen gleicher Ladung und gleicher Wertigkeit von der Wanderungsgeschwindigkeit jener Ionen abhängig ist. Doch hat sich herausgestellt, daß diese Differenzen zwischen den einwertigen Ionen untereinander (wenn wir von den H·- und OH-Ionen absehen) von einer geringeren Größenordnung sind als jene Unterschiede, welche durch eine Aenderung der Wertigkeit bewirkt werden. Ein Blick auf W. B. Hardy's Figuren[2]) wird diesen Punkt illustrieren.

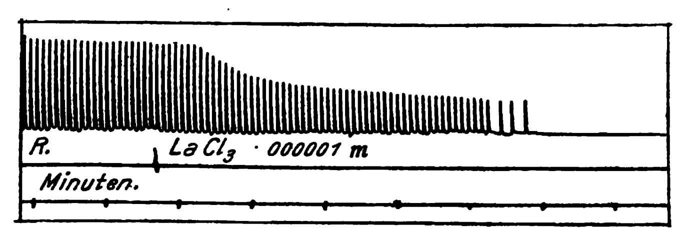


Fig. 2

Froschherz mit neutraler Ringerlösung durchspült. (0,003 n K Cl, 0,002 n Ca Cl_2, 0,12 n Na Cl.) An der bezeichneten Stelle wurde Lanthanchlorid, in einer Konzentration von 1 Millionstel Grammolekül im Liter, zur Durchspülungsflüssigkeit hinzugefügt. Die Grundlinie gibt die Zeit in Minuten an.

Ich gelangte im letzten Jahr mit Hilfe einer rein biologischen Methode zu der Entdeckung, daß gewisse komplexe dreiwertige Ionen einen zum mindesten an hundertmal geringeren Effekt auf die Ladung kolloider Substanzen eines bestimmten Typus haben, als einfache dreiwertige Kationen. Es wird von Interesse sein, die Tatsachen, die zu dieser Entdeckung führten, nochmals kurz zu übersehen, ehe wir die allgemeine Bedeutung dieser Erscheinung erörtern.

Mittels Experimenten am Froschherzen, welches mit Lösungen von bekannter Zusammensetzung gespeist wurde, konnte ich zeigen, daß eine große Zahl der dreiwertigen Ionen der seltenen Erden, schon in so niedrigen Konzentrationen wie 0,000001 n bis 0,00001 n, eine mächtige Wirkung auf das Herz äußern. Die untersuchten Ionen waren La, ˙Ce,

[1]) N. Pappadà, Koll.-Zeitschr. 4, 56 (1909).
[2]) W. B. Hardy, Journ. Physical. Chemistry 4, 335 (1900).

Y, Er, Pr, Nd, Gd, Yb, Dy, Sm und Tm. Ihre Wirkung ähnelt sehr den Wirkungen jener Lösungen, die einen Ueberschuß von H·-Ionen enthalten, und zwar in der Art und Weise des Herzstillstandes, des Fehlens einer Erholung oder der nur sehr allmähligen Erholung nach Entfernung der aktiven Ionen aus der Lösung und in der sehr raschen Erholung bei Anwendung von schwach alkalischen Lösungen. Gewisse

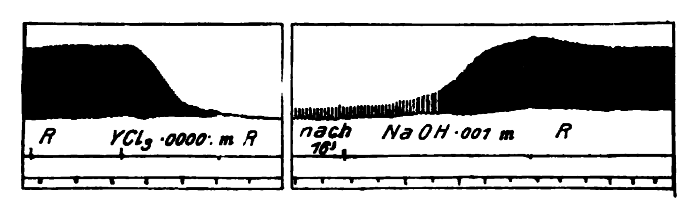


Fig. 3

Froschherz. Wirkung von 0,00001 m Yttriumchlorid. Erholung auf Behandlung mit 0,001 n NaOH. Zeit in Minuten. R bedeutet Ringerlösung. Die anderen Lösungen sind in Ringerlösung von der unter Fig. 2 erwähnten Zusammensetzung hergestellt.

dreiwertige Anionen erwiesen sich als Antagonisten der einfachen dreiwertigen Kationen. Eine Anzahl von Tatsachen konnte in befriedigender Weise durch die Hypothese erklärt werden, daß die H·-Ionen und die dreiwertigen Kationen ihre Wirkung auf das Herz dadurch entfalten, daß sie die elektrische Ladung und deswegen die elektive Ionenpermeabilität gewisser Oberflächen und Membranen im Herzen ändern. Zur weiteren Prüfung dieser Hypothese verwendete ich gewisse Kobaltamine, welche dreiwertige Kationen in neutraler Lösung abgeben. Die am häufigsten verwendete Substanz war das Hexaminokobaltchlorid $Co(NH_3)_6Cl_3$ (Luteokobaltchlorid), welches von Kahlbaum bezogen wurde; durch die Liebenswürdigkeit Prof. Werner's in Zürich war ich aber in Stand gesetzt, mit mehreren anderen Aminoverbindungen des Kobalts und des Chroms, die komplexe dreiwertige Ionen abgeben, zu arbeiten. Bei allen diesen fand ich nun, daß ihre Wirksamkeit weniger als ein Hundertstel jener der einfachen dreiwertigen Kationen, bezüglich ihrer Einwirkung auf das Herz, beträgt. Dies führt naturgemäß zu der Frage, ob eine derartige Differenz ihres Vermögens die Ladung von Oberflächen zu affizieren, auch mittels der verschiedenen zulässigen physikalischen Methoden nachweisbar ist.

Experimente, die mittels Methode 5 an Gelatineschichten oder an mit Gelatine überzogenem Papier ausgeführt wurden, zeigten sogleich, daß für diese Substanzen tatsächlich ein derartiger Unterschied zwischen den Wirkungen einfacher und komplexer dreiwertiger Ionen bestand.

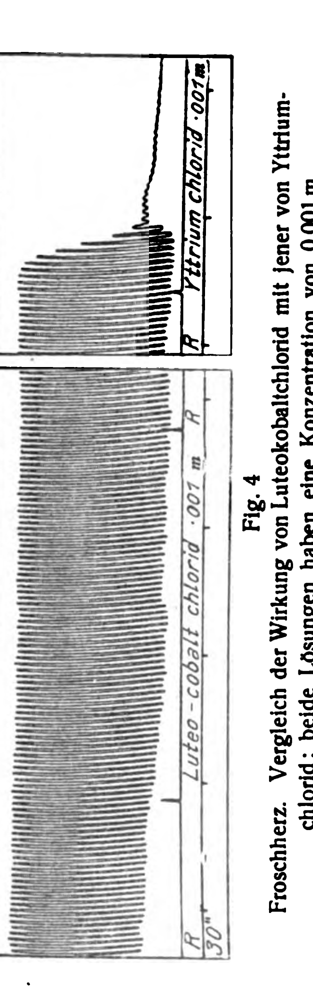


Fig. 4
Froschherz. Vergleich der Wirkung von Luteokobaltchlorid mit jener von Yttriumchlorid; beide Lösungen haben eine Konzentration von 0,001 m.

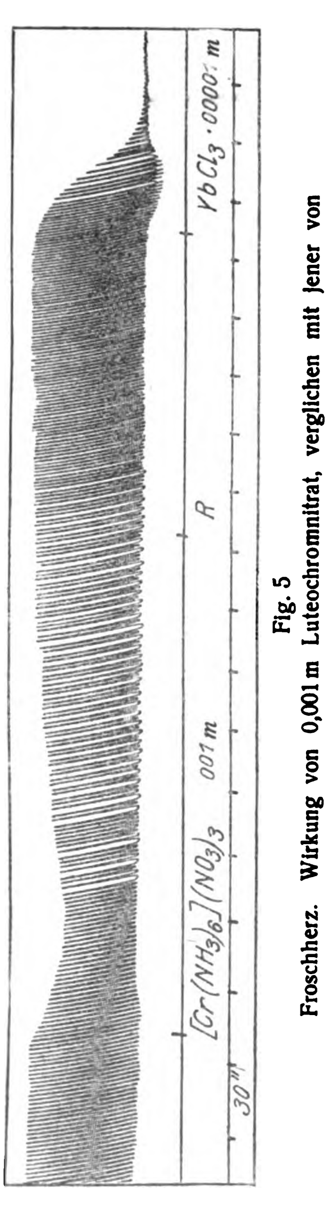


Fig. 5
Froschherz. Wirkung von 0,001 m Luteochromnitrat, verglichen mit jener von 0,00001 m Neoytterbiumchlorid.

Einige typische Experimente seien im folgenden angeführt.

Bei dem Widerstand der Membran und der Elektrodenflüssigkeit wurde unter den herrschenden Bedingungen durch eine Potentialdifferenz von einem Millivolt eine Ablenkung von ungefähr 10 Skalenteilstrichen bewirkt. Das + -Zeichen bedeutet, daß der Strom durch die Membran von der oberen zur unteren Oberfläche ging.

	Ablenkung bewirkt durch Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche der Membran
I. Gelatinepapier getränkt mit n/8 NaCl . .	— 84
Die Membran wird vom Apparat entfernt, während einer Minute mit n/8 NaCl gewaschen und hierauf wieder eingesetzt	— 79
Getränkt mit 0,01m $GdCl_3$ während 1′, hierauf zweimal je 30″ mit n/8 NaCl .	+ 8
* * *	
Ein anderes Stück des nämlichen Materials mit n/8 NaCl getränkt	— 58
Mit NaCl während 1′ getränkt	— 77
Getränkt mit 0,01m $\left[Co{(NH_3)_2 \atop (en)_2}\right](NO_3)_3$ während 1′ und hierauf mit zweimal gewechseltem n/8 NaCl, je 30″ lang . .	— 74
II. Gelatinepapier getränkt mit n/8 NaCl . .	— 32
Getränkt in n/8 NaCl 1′ lang	— 41
Getränkt in 0,01m $[Co(en)_3]Br_3$ während 1′, dann in zweimal gewechseltem n/8 NaCl je 30″ lang	— 36
Getränkt in n/8 NaCl während 2′	— 43
Getränkt in 0,01 m $Nd(BrO_3)_3$ während 1′, hierauf in zweimal gewechseltem n/8 NaCl je 30″ lang	+ 14
Getränkt in n/8 NaCl während 30′ lang	0

Der geänderte „positive“ Zustand scheint von einigen Membranen länger als von anderen beibehalten zu werden.

Das folgende Experiment war dazu bestimmt, die Vorstellung zu prüfen, ob die Ablenkungen, welche erhalten werden, nachdem die Membran mit Lösungen seltener Erden behandelt wurde, einfach eine Folge der Diffusion der zurückgebliebenen dreiwertigen Ionen aus der Gelatine in die umgebende Flüssigkeit seien, wobei vorausgesetzt wird, daß die Diffusion in die n/8 NaCl-Lösung mit einer anderen Geschwindigkeit vor sich geht, als die Diffusion in die n/80-Lösung.

III. Gelatinepapier getränkt mit n/8 NaCl; der Apparat wird mit n/8 NaCl gefüllt; Ablenkung nach Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche der Membran . — 22

Membran entfernt, getränkt mit m/100 $La(NO_3)_3$ und mit n/8 NaCl. Der Apparat wird mit n/100 $LaNO_3$ in n/8 NaCl gefüllt. Ablenkung, bewirkt durch Ausströmen von 2 ccm m/100 $La(NO_3)_3$ in n/8 NaCl auf die obere Oberfläche der Membran . . . . + 8

Hier war die Konzentration des dreiwertigen Ions das ganze System hindurch die gleiche, weshalb die positive Ablenkung nicht der Diffusion der dreiwertigen Ionen zugeschrieben werden kann. Es erscheint unter diesen Umständen klar, daß das komplexe dreiwertige Ion nicht ganz wirkungslos ist, wenn auch seine Wirkung viel schwächer ist, als die des einfachen Ions.

IV. Gelatinepapiere, 2 Tage in n/8 NaCl getränkt. Apparat mit n/8 NaCl gefüllt.

$3^h 46'$ p. m. Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche . . . . — 14

Entfernt, in n/8 NaCl getränkt. Apparat mit n/8 NaCl gefüllt.

$3^h 50'$ 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche . . . . . . — 16

Entfernt, getränkt in 0,01 m $Co(Cl_3)_6Cl_3$ in n/8 NaCl. Apparat ausgewaschen und mit dieser Lösung gefüllt.

$3^h 56'$ 2 ccm 0,01 m $Co(NH_3)_6Cl_3$ in n/80 NaCl auf die obere Oberfläche . . . . — 10

Entfernt, getränkt in 0,01 m $Co(NH_3)_6Cl_3$ in n/80 NaCl. Apparat mit der gleichen Lösung wieder gefüllt.

$4^h 2'$ 2 ccm 0,01 m $Co(NH_3)_6Cl_3$ in n/80 NaCl auf die obere Oberfläche . . . . — 9

Entfernt und mit der gleichen Lösung wie vorher getränkt. Apparat mit derselben Lösung wie vorher wieder angefüllt.

$4^h 19'$ Ausströmen von 2 ccm 0,01 m $Co(NH_3)_6Cl_3$ in n/80 NaCl auf die obere Oberfläche . . . . — 7

Entfernt und mit der gleichen Lösung wieder getränkt. Apparat mit der gleichen Lösung wie vorher wieder angefüllt.

$5^h 26'$ Ausströmen von 2 ccm 0,01 m $Co(NH_3)_6Cl_3$ in n/80 NaCl auf die obere Oberfläche der Membran . . . . — 8

Entfernt, getränkt in n/8 NaCl. Apparat mit n/8 NaCl gefüllt.

5^h 32'	Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche Entfernt, getränkt in n/8 NaCl. Apparat wieder mit n/8 NaCl gefüllt.	— 20
5^h 40'	Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche Entfernt, mit n/8 NaCl getränkt. Apparat abermals mit n/8 NaCl gefüllt.	— 25
6^h 8'	Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche Entfernt, getränkt in n/8 NaCl. Apparat mit n/8 NaCl wieder gefüllt.	— 31
6^h 37'	Ausströmen von 2 ccm n/80 NaCl auf die obere Oberfläche Entfernt, getränkt mit 0,01 m $La(NO_3)_3$ in n/8 NaCl. Apparat ausgewaschen und mit dieser Lösung gefüllt.	— 38
6^h 43'	Ausströmen von 2 ccm 0,01 m $La(NO_3)_3$ auf die obere Oberfläche	+ 10

Dieses Experiment beweist, daß der Unterschied in der Einwirkung einfacher und komplexer Kationen nicht etwa durch einen Unterschied in der Geschwindigkeit, mit welcher sie ihren Einfluß ausüben, verursacht sein kann.

Die Methode 4 zeigt uns die nämlichen Unterschiede in der Wirksamkeit der einfachen und komplexen Ionen, positive Ladungen auf Gelatine zu übertragen.

Die Arbeiten W. M. Bayliss[1]) und J. Larguier des Bancels haben gezeigt, daß viele Farbstoffe geladene Kolloide vorstellen und daß viele Erscheinungen des Färbungsprozesses von den Adsorptionsbeziehungen zwischen Gewebe und Farbstoff abhängen. So färbt sich eine negativ geladene Oberfläche mit einem positiven Farbstoff, wie z. B. Methylenblau, während dieselbe einen negativen Farbstoff, wie z. B. Eosin, zum mindesten nicht in jenem Ausmaß aufnehmen wird.

Mit dieser Methode konnte leicht gezeigt werden, daß die einfachen dreiwertigen Ionen der seltenen Erden, gleich dem Wasserstoff, sehr mächtig die Fähigkeit der Gelatine, sich mit Eosin zu färben, steigerten, während die Wirksamkeit der komplexen dreiwertigen Ionen in dieser Hinsicht weit geringer war.

Folgendes Experiment möge hier erwähnt sein:

Gelatiniertes, in 6 Stücke geschnittenes Papier, das gut mit destilliertem Wasser getränkt war, wurde der folgenden Behandlung unterworfen:

---

[1]) L. c.

A	Wasser, 2′	dreimaliger Wasserwechsel je 2′ lang	Eosin, 2′	dreimaliger Wasserwechsel je 3′ lang
A′			Toluidinblau, 2′	
B	0,1 m YCl_3, 2′		Eosin	
B′			Toluidinblau	
C	0,1 m $Co(NH_3)_6Cl_3$, 2′		Eosin	
C′			Toluidinblau	

A und C	schwach rot
B	tiefrot
A′ und C′	dunkelblau
B′	blaßblau

Es muß bemerkt werden, daß, um die Unterschiede in der Wirkung zweier Substanzen deutlich zu bemerken, es nötig ist, das letzte Auswaschen längere Zeit fortzusetzen.

Alle einfachen dreiwertigen Ionen, die in Verbindung mit unseren Untersuchungen am Herzen erwähnt wurden, erwiesen sich auch als kräftige Beizen für Gelatine, gegenüber der Färbung mit Eosin. Die untersuchten komplexen Ionen

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdots}, \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(en)_2\end{matrix}\right]^{\cdots}, [Co(en)_3]^{\cdots}$$

waren von viel geringerem Einfluß auf die Gelatine.

Bei Verwendung von Agar-Agar an Stelle der Gelatine zeigten sich keine solchen Differenzen. Luteokobaltchlorid beeinflußt die Färbung des Agars anscheinend in demselben Grade, wie es die Lösungen einfacher dreiwertiger Ionen tun.

Diese Tatsache, daß die relative Fähigkeit dieser einfachen und komplexen Ionen, die elektrische Ladung einer Oberfläche zu verändern, von der Natur der Oberfläche abhängt, tritt uns in sehr auffälliger Art bei mittels der Methode 2 ausgeführten Experimenten entgegen.

W. B. Hardy hat uns gelehrt, daß die Fällung einer kolloiden Lösung durch Elektrolyte von der Neutralisation der elektrischen Ladung der Teilchen abhängig ist und daß die Fällungskraft eines positiven Ions für negative Kolloide in erster Linie von der Wertigkeit des Ions abhängt. Beim Vergleiche der Fällungskraft der einfachen und der komplexen dreiwertigen positiven Ionen für negative Kolloide fand ich, daß in vielen das komplexe Ion ebenso wirksam ist als das einfache Ion, was eine interessante Bestätigung des „Ionengesetzes" bedeutet.

Das rote kolloide Gold, das bei Hinzufügung von Elektrolyten infolge Zusammenballung seiner Teilchen blau wird, wird von den komplexen Ionen ein wenig stärker beeinflußt, als von den einfachen. Wenn wir

zwei Proben von je 5 ccm einer roten kolloiden Goldlösung nehmen und zur ersten einen Tropfen von m/100 YCl_3, zur zweiten einen Tropfen von m/100 $Co(NH_3)_6Cl_3$ hinzufügen, so zeigt sich, daß letztere Mischung früher blau wird als die erstere. Werden von jedem fünf Tropfen verwendet, so erfolgt in beiden Fällen ein sofortiger Farbenumschlag. Dasselbe gilt von den anderen in dieser Abhandlung erwähnten einfachen und komplexen Ionen.

Bei kolloiden Lösungen des Antimons und Arsens erweisen sich die komplexen Ionen hinsichtlich ihrer Fällungswirkung eben so kräftig als die einfachen.

Das nämliche gilt für eine Tonsuspension im destillierten Wasser. Desgleichen zeigt eine kolloide Lösung des Nastvogel'schen Osazons (für welche Substanz ich Herrn Dr. Fenton zu Dank verpflichtet bin), die gleiche Empfindlichkeit einfachen und komplexen Ionen gegenüber.

Ein gewöhnlicher Teeaufguß bildet eine bequem zu erlangende negative Kolloidlösung. Die in ihm enthaltenen Gerbstoffe und Pigmente werden ein wenig leichter von den komplexen als von den einfachen dreiwertigen Ionen gefällt. Die erste Veränderung kann sehr schön beobachtet werden, wenn man die Lösungen im auffallenden Licht betrachtet. Drei Tropfen einer 0,01 molekularen Lösung eines jeden der komplexen Ionen erzeugen in 5 ccm dieser Lösung eine Veränderung, wie sie erst von 10—12 Tropfen einer Lanthan- oder Thuliumlösung der gleichen onenkonzentration hervorgerufen wird.

Kieselsäure wird von den komplexen Ionen rascher zur Gelatinierung gebracht, als von einfachen dreiwertigen Kationen. Andererseits wurde eine Harzsuspension (welche durch Eingießen einer großen Quantität von Wasser in eine alkoholische Lösung von Kolophonium oder durch Hinzusetzung einer alkoholischen Harzlösung zu Wasser hergestellt wurde) einfachen Ionen gegenüber empfindlicher gefunden, als gegen komplexe Ionen. Fügt man zu 5 ccm dieser milchigen Flüssigkeit einen Tropfen einer m/100 Lösung des Salzes einer seltenen Erde hinzu, so erfolgt sofort Ausfällung, während zur Erzeugung des gleichen Effektes mittels einer m/100 Lösung komplexer Ionen 4—5 Tropfen erforderlich sind.

Uns interessieren aber hauptsächlich Differenzen von einer höheren Größenordnung als die soeben beschriebenen, und für unseren vorliegenden Zweck können alle bisher erwähnten Kolloide als sehr empfindlich gegenüber sowohl einfachen als auch komplexen dreiwertigen Ionen bezeichnet werden.

Wenn wir uns nun einigen anderen kolloiden Lösungen zuwenden, so tritt uns ein außerordentlicher Unterschied entgegen. Eiklar, welches zehnfach mit Wasser verdünnt wurde, wird sofort durch Hinzufügung einfacher dreiwertiger Ionen in niederen Konzentrationen gefällt; es wird aber selbst von hohen Konzentrationen komplexer Ionen nicht beeinflußt. Zum Beispiel:

Zu 5 ccm verdünnt. Eiklar	15 Tropfen	0,01 m YCl_3...	Trübung	
„ 5 „ „ „	15 „	0,01 m $LaCl_3$...	„	
„ 5 „ „ „	15 „	0,01 m $TmCl_3$...	„	
„ 5 „ „ „	15 „	0,01 m $Co(NH_3)_6Cl_3$	keine Wirkung	
„ 5 „ „ „	20 „	0,1 „	„	„

Wird das Eiklar vorher gekocht und abgekühlt, so wird es gegenüber komplexen Ionen ebenso empfindlich wie gegen einfache dreiwertige Ionen.

Zu 5 ccm verdünntem Eiklar	2 Tropfen	0,1 m $LaCl_3$	dichter Niederschlag
„ 5 „ „ „	2 „	0,1 m $Co(NH_3)_6Cl_3$	keine Wirkung
„ 5 „ gekochtem „	2 „	0,1 m $LaCl_3$	dichter Niederschlag
„ 5 „ „ „	2 „	0,1 m $Co(NH_3)_6Cl_3$	„ „

Damit ist ein klarer Beweis für die Tatsache gegeben, daß bei der Fällung von Kolloiden durch dreiwertige Ionen es nicht die einfache Wertigkeit ist, welche die Wirksamkeit der Ionen bestimmt. Eine sehr sorgfältige dialysierte Oxyhämoglobinlösung verhält sich gleichfalls verschieden gegenüber einfachen und komplexen Kationen.

Es ist von großer Bedeutung, daß sich eine Emulsion von Oel in Wasser gegen einfache und komplexe Ionen verschieden verhält. Eine solche, nach dem von N. Gengou[1]) angegebenen Verfahren (durch Hinzufügung von Olivenöl zu mittels Na_2CO_3 schwach alkalisch gemachtem destilliertem Wasser und nachherige Neutralisation) hergestellte Emulsion bildet bei Versetzen mit sogar sehr schwach konzentrierten Lösungen der seltenen Erden einen flockigen Niederschlag; dieser Niederschlag tritt aber bei Anwendung von Lösungen der komplexen Salze nicht ein. Zum Beispiel:

5 ccm Olivenölemulsion	+ 2 Tropfen	0,1 m $La(NO_3)_3$	flockig.	Niederschl.
5 „ „	+ 2 „	0,1 m $Co(NH_3)_6Cl_3$	kein	„
5 „ „	+ 5 „	„ „	„	„
5 „ „	+ 10 „	„ „	„	„
5 „ Oelemulsion	+ 5 ccm	Wasser	„	„
5 „ „	+ 5 „	0,1 m $Co(NH_3)_6Cl_3$	„	„
5 „ „	+ 5 „	Wasser, enthaltend 1 Tropfen von 0,1 m Zeriumnitrat auf 10 ccm, dichter flockig. Niederschl. in weniger als 1 Minute.		

---

1) N. Gengou, Studies in Immunity, Bordet (NewYork 1909), 322.

Experimente mit den anderen hier in Betracht kommenden Salzen ergaben ähnliche Resultate. Die einfachen Ionen wirken bezüglich ihrer Fällungskraft unter allen Umständen mehr als 170 mal stärker als die komplexen.

Fassen wir die Ergebnisse dieser Fällungsexperimente zusammen, so gelangen wir zur Aufstellung der folgenden Gruppierung:

Empfindlich gegen einfache und komplexe dreiwertige Kationen	Empfindlich gegen einfache, aber nicht gegen komplexe dreiwertige Kationen
Kolloides Gold	Verdünntes (ungekochtes) Eiklar
Kolloides Arsensulfid	Hämoglobin
Kolloides Antimonsulfid	Olivenölemulsion in Wasser
Kolloides Nastvogel'sches Osazon	
Gekochtes verdünntes Eiklar	
Teeaufguß	
Kieselsäure	
Tonsuspension	
Harz, in Wasser suspendiert und nach den Experimenten der Methoden 4 und 5	
Agar-Agar	Gelatine

Nun ist ersichtlich, daß die erste Kolonne eine typische Suspension und mehrere typische Suspensoide oder lyophobe Kolloide enthält, während sich in der zweiten Kolonne eine typische Emulsion und Emulsionskolloide vorfinden. Ueberdies hat J. Friedländer gezeigt, daß das Harz sowohl als Suspension oder als Emulsion auftritt, je nach dem Herstellungsverfahren.

Leider enthält das nach dem von ihm und P. P. von Weimarn[1]) beschriebenen Verfahren hergestellte Emulsoid einen hohen Prozentsatz von Alkohol; letzterer fällt das Luteokobaltchlorid und macht so einen Vergleich der Wirkungen der einfachen und komplexen Ionen bei einem solchen Präparate unmöglich. Aber es ist von Interesse, das Verhalten der „Harzsuspension" hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit jenen Ionen gegenüber zu beobachten. Sie ist gegen komplexe Ionen (nach meinen Versuchen ca. 4—5 mal) weniger empfindlich als gegen einfache Ionen.

Nun folgt aus Wo. Ostwald's klarer Auseinandersetzung, hinsichtlich der Natur der zwischen den beiden Klassen der Kolloide

[1]) P. P. von Weimarn, Journ. Chem. Soc. 2, 1046 (1910).

bestehenden Differenzen (wobei in dem einen Falle die innere Phase fest, im anderen flüssig ist), daß entsprechend der Viskosität der inneren Phase alle Uebergangsstufen von den Suspensoiden zu den Emulsoiden möglich sein müssen. Wir finden nun, daß jene Harzsuspension, die im allgemeinen als ein Suspensoid angesehen werden kann, welches eine Tendenz zum emulsoiden Zustande zeigt, hinsichtlich ihres Verhaltens jenen dreiwertigen Ionen gegenüber eine Stellung zwischen jenen Kolloiden einnimmt, die in gleichem Grade gegen einfache und komplexe Ionen empfindlich sind, und denjenigen, die gegen die letzteren ca. hundertmal weniger empfindlich sind als gegen die ersteren.

Aus einer Untersuchung der Kapillarität von Gelatine- und Agarlösungen schließt W. B. Hardy, daß das Agar-Agar sich von der Gelatine dadurch unterscheidet, daß dasselbe mehr den Suspensoiden ähnelt.

Es scheint demnach, da alle experimentellen Befunde die Ansicht stützen, daß die Emulsoide den einfachen und den komplexen Ionen gegenüber ein unterschiedliches Verhalten zeigen, die Suspensoide hingegen nicht[1]). Der Unterschied zwischen den suspensoiden und emulsoiden Lösungen ist im Wesen ein Unterschied der Trennungsflächen der die Systeme zusammensetzenden beiden Phasen. Ebenso wie wir erkannt haben, daß es keine scharfe Scheidung zwischen jenen zweiphasigen Systemen gibt, die wir Suspensionen, und denjenigen, die wir kolloide Lösungen nennen, oder zwischen den letzteren und den sogenannten echten Lösungen (denn das Kriterium der mechanischen Homogenität existiert nicht mehr), ebenso muß zugegeben werden, daß keine scharfe Grenzlinie zwischen den Klassen der suspensoiden und emulsoiden Kolloide gezogen werden kann. Trotzdem ist die Unterscheidung in kolloide Lösungen, Suspensionen und echte Lösungen von großem praktischen Werte und Bedeutung, indem damit die verschiedenen optischen und übrigen Eigenschaften dieser dem Grade nach verschiedenen zweiphasigen Systeme bezeichnet werden; desgleichen ist auch die Unterscheidung in Emulsoide und Suspensoide von großem Nutzen, da die meisten der Kolloide, mit denen wir es zu tun haben, mit Sicherheit der einen oder der anderen Klasse zugeteilt werden können.

---

[1]) Unsere Folgerung hinsichtlich der Natur der hypothetischen Oberfläche im Herzen, stimmt mit den Schlußfolgerungen H. M. Fischer's und anderer überein, die aus anderen Gründen die Ansicht vertreten, daß die Kolloide des Körpers Emulsoide seien.



Die Beziehung zwischen Wertigkeit und Ladungskraft der Ionen.

Die Bedeutung der Wertigkeit für die Fällungskraft von Metalllösungen wurde von H. Schulze gezeigt. W. B. Hardy und W. C. D. Wetham gaben dieser Beziehung den folgenden mathematischen Ausdruck: Ist die Fällungskraft eines einwertigen Ions gleich 1, so ist die eines zweiwertigen x und die eines dreiwertigen x^2. Nun ist nach dem, was wir oben über die Sonderstellung der Wasserstoff- und Hydroxylionen und dem unterschiedlichen Verhalten der einfachen und komplexen dreiwertigen Ionen hinsichtlich gewisser Kolloide sagten, klar, daß diese Verallgemeinerung nicht ohne Ausnahmen ist. Wir wollen zunächst unsere Aufmerksamkeit auf das einfache Metallion beschränken. Die „Fällungskraft" eines Ions ist der reziproke Wert jener Konzentration dieses Ions, welche benötigt wird, um einen bestimmten Effekt hervorzurufen. Für unsere Zwecke ist es angemessen, diese Beziehung in umgekehrter Weise darzustellen. Wenn wir die Konzentration eines dreiwertigen Ions, die hinreichend ist, eine gewisse Wirkung zu erzeugen, als 1 bezeichnen, so ist die zur Erreichung der gleichen Wirkung nötige Konzentration eines zweiwertigen gleich x und die hierzu erforderliche Konzentration eines einwertigen Ions gleich x^2. Der Wert für x ist für eine gut dialysierte rote Goldlösung ungefähr 30, für eine Tonsuspension ist er 5. In beiden Fällen bestätigt das Experiment die daraus vorausberechnete erforderliche Konzentration eines einwertigen Ions (x^2).

Für die kolloiden Sulfide des Antimons und Arsens ist der Wert von x etwas über 30. Wir können daher sagen, daß für diese typischen Suspensoide der Wert von x eine Zahl darstellt, die immer kleiner als 50 ist.

Bei den typischen Emulsoiden ist der Wert von x von einer viel höheren Größenordnung.

Suspensoide und Emulsoide.

Man pflegt gewöhnlich die Emulsionskolloide als sehr unempfindlich gegen Elektrolyte zu bezeichnen. Die Experimente, die ich in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben habe, zeigen, daß jedenfalls in einigen Fällen typische Emulsoide schon durch niedere Konzentrationen einfacher dreiwertiger Ionen in hohem Grade affiziert werden, wie z. B. von Lösungen des Lanthan- oder Gadoliniumchlorids oder der dreiwertigen Kombinationen anderer Salze der seltenen Erden.

Auf dem gleichen Punkt wurde von J. G. Hopkins[1]) im Falle des Bence-Jones'schen Eiweißkörpers und des Serumalbumins hingewiesen.

Gleichzeitig sind jene Emulsoide zweiwertigen Kationen gegenüber sehr unempfindlich, und es sind sehr hohe Konzentrationen derselben erforderlich, um dieselbe Wirkung wie sehr niedrige Konzentrationen eines dreiwertigen Ions zu erzeugen.

Mit anderen Worten, es ist der Wert von x sehr groß. Wenn es auch nicht leicht ist, den Wert dieses Verhältnisses für Emulsoide mit Genauigkeit mittels einer direkten Methode zu bestimmen, so ist es doch sehr einfach, zu zeigen, daß diese Zahl sehr groß, z. B. über 200 bis 1000 ist. Dies zeigten die Experimente mit Hilfe der Methode 5 an Gelatine, wie auch die Fällungsexperimente mit solchem Material, wie ungekochtes Eiklar oder Olivenölemulsion. Experimente über die Agglutination der Blutkörperchen durch Salze, welche in einem späteren Abschnitt behandelt werden, ergaben einen Wert von x gleich 10000; die zur Herbeiführung eines sichtbaren Effektes hier nötige hohe Konzentration des zweiwertigen Ions bietet der quantitativen Untersuchung aber große Schwierigkeiten.

Mittelst einer biologischen Methode konnte jedoch dieses Verhältnis in indirekter Weise festgestellt werden.

Wie ich bereits erwähnt habe (s. oben), ist das überlebende Herz jenen Einwirkungen gegenüber besonders empfindlich, welche im hohen Grade befähigt sind, die elektrische Ladung der Oberflächen gewisser Emulsoide zu verändern, wie z. B. das Wasserstoffion und die einfachen dreiwertigen Kationen. In welchen Konzentrationen werden nun zweiwertige Kationen Wirkungen hervorrufen, die mit jenen vergleichbar sind, welche durch die Grenzkonzentrationen der dreiwertigen Kationen hervorgerufen werden? Leider ist das einzige hier anwendbare Ion das $Mg^{\cdot\cdot}$. Kalzium und Strontium treten zu gewissen Bestandteilen des Herzmuskels in chemische Beziehungen und rufen so ganz spezielle Wirkungen hervor, ebenso wie sie es in gewissen anderen Fällen tun[2]). Die anderen zweiwertigen Kationen, ausgenommen das Magnesium, sind in der Lösung hydrolytisch dissoziiert. Gegen Magnesium kann kein solcher Einwand erhoben werden. Man findet nun in der Tat, daß das zweiwertige Mg-Ion ähnliche Wirkungen auf das Herz ausübt, wie solche Ionen als das $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ z. B., aber nur in dem Falle, wenn es in viel bedeutenderen Konzentrationen angewendet wird.

[1]) Hopkins und Savory, Journ. of Physiol. **42**, 209 (1911).
[2]) Mines, Journ. of Physiol. **42**, 251 (1911).



Beim Herzen von Raja clavata oder Raja blanda bewirkt z. B. eine Konzentration des Magnesiums von ungefähr 0,01 n bis 0,02 n, angewendet in einer Lösung von einer Wasserstoffionenkonzentration von $10^{-6,5}$, einen vollständigen oder wenigstens nahezu vollständigen diastolischen Stillstand; sie kann daher als Grenzkonzentration angesehen werden. In einer Lösung mit der gleichen C_H beträgt die Grenzkonzentration für $Nd^{\cdots}$ oder $Ce^{\cdots}$ ungefähr 0,000001 bis 0,000002 m.

Beim Herzen von Scyllium canicula ist zur Herbeiführung des Stillstandes eine Konzentration des Mg von ca. 0,1 m nötig, während von dem einfachen dreiwertigen Ion eine Konzentration von ungefähr nur 0.00001 m erforderlich ist. Das Verhältnis bleibt demnach das nämliche. Daß wir berechtigt sind, die Wirkung des $Mg^{\cdot\cdot}$ auf das Herz als gleich mit jener der viel geringeren Konzentrationen der dreiwertigen, seltenen Erden anzusehen, zeigt die folgende Tatsache.

Wenn das Magnesium seine Wirkung auf das Herz infolge Aenderung der elektrischen Ladung irgendeiner eiweißartigen Oberfläche äußert, so muß die zur Herbeiführung des Herzstillstandes erforderliche Dosis von Magnesium in hohem Maße von der Wasserstoffionenkonzentration seiner Lösungsflüssigkeit abhängig sein. Eine Abnahme der C_H der Lösung müßte daher der Wirkung des $Mg^{\cdot\cdot}$ entgegenarbeiten. Dies wird durch das Experiment glänzend bestätigt. So z. B. erfolgt bei dem Herzen eines Individuum von Raja clavata Herzstillstand, wenn die $Mg^{\cdot\cdot}$-Konzentration der es speisenden Lösung auf 0,025 n stieg; nach 2 bis 3 Kontraktionen stand das Herz in der Diastole still. Wenn das Herz nun während einer Minute vollständig in Ruhe verharrt hatte, wurde die C_H der Lösung, ohne daß die Magnesiumkonzentration geändert wurde, von $10^{-6,5}$ auf 10^{-9} vermindert. Innerhalb weniger Sekunden begann das Herz wieder zu schlagen und setzte seine rhythmische Tätigkeit in dieser Lösung in ebenderselben kräftigen und regelmäßigen Weise fort wie in der ursprünglichen Lösung, die keinen Ueberschuß von $Mg^{\cdot\cdot}$ enthielt.

Wir können demnach annehmen, daß der Wert für x bei einem typischen Emulsoid bei 10000 liegt. Zweifellos variiert dieser Wert sehr bei verschiedenen Emulsoiden. Wie wir schon früher bemerkt haben, folgt aus Wo. Ostwald's Vorstellung der Natur der Suspensoide und Emulsoide, daß zwischen echten Suspensoiden und echten Kolloiden alle Uebergangsstufen, entsprechend der Viskosität der inneren Phase, möglich sind. Es scheint nun wahrscheinlich, daß der Aenderung im Charakter eines Zweiphasensystems vom typischen Suspensoid zum

typischen Emulsoid ein fortschreitender Aufstieg im Werte des Verhältnisses x. parallel geht, welcher Wert das Verhältnis der Konzentrationen einfacher zwei- und dreiwertiger Kationen darstellt, die erforderlich sind, um die gleiche Veränderung in der elektrischen Ladung der inneren Phase zu bewirken. Jedoch sind über diesen Punkt, ob es möglich ist, mit Hilfe dieses Verhältnisses einen quantitativen Aus-

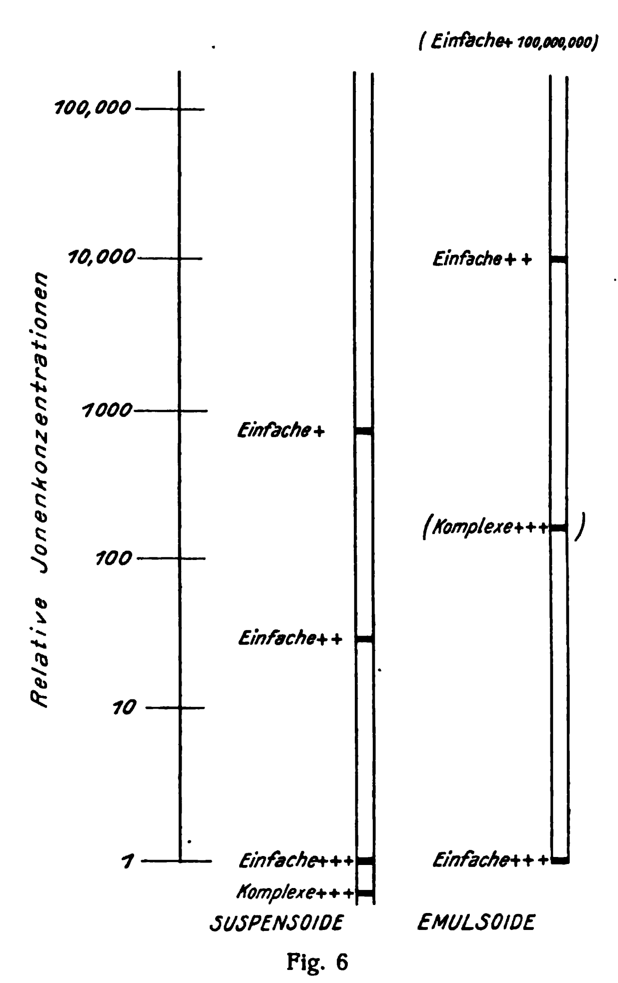


Fig. 6

Diagramm zur Illustration der gegensätzlichen Beziehungen eines typischen Suspensoids und eines typischen Emulsoids gegen verschiedene Ionen. Das komplexe +++ für die Emulsoide sollte wahrscheinlich etwas höher, als es hier eingezeichnet ist, gestellt werden. „Einfach +“ bedeutet die einwertigen Kationen, ausgenommen das Wasserstoffion. Es mag erwähnt werden, daß die Skala logarithmisch ist.

druck für die Viskosität der inneren Phase eines Systems zu finden, noch weitere Untersuchungen notwendig. Wenn die Beziehung $1 : x : x^2$ für drei-, zwei- und einwertige Ionen hinsichtlich ihrer Einwirkung auf Emulsoide gilt, so ist es klar, daß die Wirkung irgendeiner gewöhnlichen Konzentration von einwertigen Ionen außerordentlich gering sein wird. Um die gleiche Wirkung hervorzubringen, die die Konzentration 1 eines dreiwertigen Ions bewirkt, wäre eine Konzentration 100 000 000 eines einwertigen Ions notwendig. Nun beträgt die schwächste Konzentration eines dreiwertigen Ions, bei der noch eine Wirkung mittels der empfindlichen Methoden, die uns zur Verfügung stehen, bemerkbar ist, ungefähr 0,000001 m. Die zur Erzeugung dieser minimalen Wirkung erforderliche Konzentration von einwertigen Ionen würde theoretisch 100 m betragen. Nun enthält eine gesättigte Lösung eines der am leichtesten löslichen Salze, die einwertige Ionen abspalten, nämlich des Lithiumchlorids, weniger als 17 n des Salzes, und dieses ist natürlich nur teilweise dissoziiert. Eine Konzentration von 100 Grammionen im Liter ist unmöglich.

Die Unterschiede zwischen den Suspensions- und den Emulsionskolloiden hinsichtlich der Beziehungen ihrer elektrischen Ladung zu Kationen (abgesehen vom Wasserstoff) können also folgendermaßen formuliert werden:

a) Der Einfluß der einfachen zweiwertigen Ionen, verglichen mit dem der einfachen dreiwertigen Ionen, ist bei allen Emulsoiden bedeutend geringer als bei den Suspensoiden.

b) Die Wirkung gewisser komplexer dreiwertiger Kationen auf die elektrische Ladung von Suspensoiden ist im wesentlichen ebensogroß, wie die Wirkung der einfachen dreiwertigen Kationen: auf Emulsoide haben die komplexen dreiwertigen Kationen eine viel geringere Wirkung als die einfachen.

Zum Zweck der Uebersichtlichkeit sind diese Beziehungen in einer rein diagrammatischen Weise in Fig. 6 dargestellt.

Einige Anwendungen dieser Resultate.

Wenn wir diese Methode der Differenzierung verschiedener Typen von Oberflächen vermittels der Feststellung der Verhältnisse der Konzentrationen verschiedener Ionen, die erforderlich sind, um die Ladung jener Oberflächen in gleicher Weise zu beeinflussen, anerkennen, so ergeben sich von selbst eine Anzahl von Anwendungen dieser Methode bei Untersuchungen von sowohl lebenden als unbe-

lebten kolloiden Systemen. Ich werde mich mit dem Hinweise auf drei derartige Beispiele begnügen, die ich in einer kürzlichen Untersuchung behandelt habe. Diese sind:

a) Die Bedeutung der „Schutzwirkung" von Emulsoiden auf Suspensoide.

b) Der Mechanismus der Agglutination von roten Blutkörperchen durch Salze.

c) Die Beziehungen gewisser funktioneller Eigentümlichkeiten der Herzen verschiedener Tierarten zu Unterschieden in ihrer kolloiden Konstitution.

A. Die Bedeutung der „Schutzwirkung" von Kolloiden.

Der Fall, den ich untersucht habe, ist ein sehr bekannter, nämlich die schützende Wirkung von Eiweißstoffen auf die Fällung eines Goldsols durch Salze. Es ist wohlbekannt, daß, wenn rotes Goldsol mit einer niedrigen Konzentration eines Salzes versetzt wird, es blau wird und daß die Kraft des Salzes von der Wertigkeit des Kations abhängt. Die Hinzufügung einer sehr geringen Konzentration einer Lösung eines Emulsionskolloides, z. B. Gelatine, vergrößert sehr die Stabilität eines Systems gegen Salze. Dieser Tatsache liegt die von R. Zsigmondy eingeführte Methode der Charakterisierung verschiedener Proteine und Emulsoide durch ihre „Goldzahlen" zugrunde, indem von verschiedenen Emulsoiden verschiedene Konzentrationen nötig sind, um die gleiche schützende Wirkung zu äußern. Die tatsächlich hierzu erforderlichen Konzentrationen sind sehr klein.

Zur Erklärung dieser Schutzwirkung bestehen zwei Hypothesen:

A. daß die Emulsoide eine dünne Schicht über den suspensoiden Partikeln bilden, wodurch ihre Empfindlichkeit gegen Salze eine Herabsetzung erfährt;

B. daß die emulsoiden Teilchen zwischen den suspensoiden Teilchen liegen und das aktive Ion des hinzugesetzten Salzes adsorbieren und so die suspensoiden Partikelchen ihrer Einwirkung entziehen.

Nun können wir diese Hypothesen in sehr einfacher Weise prüfen. Fig. 7 stellt ein Schema der von diesen beiden Hypothesen als existierend angenommenen Verhältnisse vor. Die schraffierten Teile deuten die Gelatine an, während die hellen Kreise die Goldteilchen versinnlichen sollen. Die Goldteilchen sind in ganz geringem Grade gegen komplexe Ionen etwas empfindlicher als gegen einfache dreiwertige Ionen.

Wenn B uns von dem Zustand der Dinge nach Hinzufügung des Emulsoids ein richtiges Bild gibt, so müßte die Lösung im Vergleich zu den komplexen dreiwertigen Ionen gegen einfache dreiwertige Ionen noch weniger empfindlich sein, denn wir wissen, daß die einfachen Ionen von der Gelatine viel leichter aufgenommen werden als die komplexen dreiwertigen Ionen; daher müßten bei Verwendung von gleichen Konzentrationen der beiden Arten von Ionen mehr von den komplexen als von den einfachen übrig bleiben, um sich an die Goldteilchen anzulegen. Aus ähnlichen Gründen müßte sich der Unterschied in den Wirksamkeiten der einfachen zweiwertigen und einfachen dreiwertigen Ionen auf das Gold unter Hinzufügung des Schutzkolloids vermindern.

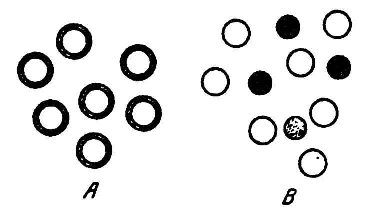


Fig. 7
Diagramm, um die die „Schutzwirkung" betreffenden Hypothesen zu veranschaulichen.

Gibt aber A die richtigen Verhältnisse nach Hinzufügung des Schutzkolloids wieder, so ist klar, daß die Goldteilchen nun eine Oberfläche von mehr „emulsoidem" Charakter als zuvor aufweisen. Die komplexen Ionen müßten daher das geschützte Kolloid viel weniger beeinflussen als die einfachen dreiwertigen Ionen. Es müßte weiter der Unterschied zwischen den Wirksamkeiten der einfachen zweiwertigen und einfachen dreiwertigen Ionen durch das Schutzkolloid vergrößert werden. Das heißt mit anderen Worten, der gegen zweiwertige, einwertige und komplexe Ionen gewährte „Schutz" müßte größer sein als der Schutz gegen einfache dreiwertige Ionen.

Und dieses ist das Verhältnis, welches uns das Experiment aufweist.

Das verwendete Goldsol wurde durch Reduktion des Goldchlorids in alkalischer Lösung mittels Formaldehyd hergestellt und mehrere Tage hindurch gegen destilliertes Wasser dialysiert. Auf diese Weise wurde ein leuchtend rosenrot gefärbtes Sol erhalten.

Um die zur Fällung nötigen Grenzkonzentrationen verschiedener Typen von Ionen zu erhalten, wurde das folgende Experiment ausgeführt:

In jede Eprouvette 5 ccm des Goldsols.

1. 0,01 m $CeCl_3$, 1 Tropfen.
2. 1 Tropfen 0,1 Proz. Gelatine, 1 Tropfen 0,01 m $CeCl_3$
3. 1 „ 0,1 „ „ 1 „ 0,01 „ $Co(NH_3)_6Cl_3$
4. 1 „ 0,1 „ „ 5 „ 0,01 „ „
5. 1 „ 0,01 $Co(NH)_3Cl_3$
6. Kontrolle.

Sofortiger Farbenumschlag bei 1., 2. und 5.

Nach einer halben Stunde:

1. Violett, 2. Purpurrot, 3. Rot, 4. Purpurrot, 5. Blau, 6. Rot.

Nach 20 Stunden:

1. Violett, ausgefallen; 2. Violett, ausgefallen; 3. Rot, keine Ausfällung; 4. Purpurrot, keine Ausfällung; 5. Blau, ausgefallen; 6. Rot, keine Ausfällung.

Nach 50 Stunden:

Keine Ausfällung außer bei 1., 2. und 5.

Dieses Experiment wurde mit den gleichen Ergebnissen wiederholt.

Die „Schutzwirkung" der Gelatine auf das kolloide Goldsol bewirkt eine Vergrößerung des Wertes des Verhältnisses $\frac{\text{komplexe}^{+++}}{\text{einfache}^{+++}}$ um mindestens das Fünffache. Bei dem geschützten Goldsol zeigt sich weiter eine beträchtliche Vergrößerung des Verhältnisses $\frac{\text{Einfache}^{++}}{\text{Einfache}^{+++}}$.

Beim ungeschützten Sol betrug das Verhältnis der Konzentrationen des $Mg^{\cdot\cdot}$ zu $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$, die nötig waren, um die gleiche Veränderung hervorzurufen, ungefähr 30 : 1. Die kleinste Konzentration des Mg, die nötig war, in dem speziellen von uns verwendeten Sol eine bemerkbare Veränderung hervorzurufen, betrug 3 Tropfen von 0,05 m $MgCl_2$ für 5 ccm Lösung. Vom $CeCl_3$ waren 5 Tropfen einer 0,001 m Lösung nötig, um in dem gleichen Volumen von Flüssigkeit den nämlichen Effekt hervorzurufen. Wie oben gezeigt wurde, verhindert ein geringer Zusatz von Gelatine nicht die Wirkung eines Tropfens von 0,01 n $CeCl_3$. Der gegen $MgCl_2$ gewährte Schutz ist viel größer.

5 ccm Goldsol in jeder Eprouvette.

1. Kontrolle.
2. 0,05 m $MgCl_2$, 5 Tropfen.
3. 1 Tropfen 0,1 Proz. Gelatine, 5 Tropfen 0,05 m $MgCl_2$
4. 1 „ 0,1 „ „ 10 „ 0,05 „ „
5. 1 „ 0,1 „ „ 20 „ 0,05 „ „

Nr. 2 färbte sich innerhalb einer Minute violett. Nach 18 Stunden hatte es sich vollständig abgesetzt. Die anderen Röhrchen blieben rot und unverändert auch nach 18 Stunden.

Es ist klar, daß diese Resultate die Hypothese A bestätigen.

Es gibt aber noch einen anderen Weg, um diese Hypothese zu prüfen. Wenn unsere Ansicht, daß die Goldteilchen mit einer dünnen Gelatineschicht überzogen werden, richtig ist, so sollten wir eine Aenderung in der Beziehung dieser Teilchen zur Wasserstoffionenkonzentration erwarten. Wie schon erwähnt, ist das Goldsol relativ unempfindlich gegen Wasserstoffionen. Gelatine ist hingegen denselben gegenüber sehr empfindlich. Wie wir gesehen haben, wird die negative Ladung der Gelatine sehr leicht durch geringe Säurekonzentrationen umgekehrt. Wir müssen daher erwarten, daß das „geschützte" Gold viel empfindlicher gegen Wasserstoffionen ist als das „ungeschützte". Dies ist auch wirklich der Fall; bei „geschütztem" Gold ist es sehr leicht, mittels Säure eine *Ladungsumkehr* der Teilchen herbeizuführen.

Dies ist die Ursache der interessanten Tatsache, daß, während das „geschützte" Gold außerordentlich empfindlich gegen eine geringe Säurekonzentration ist, welche zu einer Aggregation der Teilchen und schließlich zur Fällung führt, eine stärkere Säurekonzentration hingegen, welche das „ungeschützte" Gold fällen würde, das „geschützte" Gold nicht fällt, *da diese Konzentration tatsächlich fähig ist, die Ladung der Teilchen umzukehren.* In diesem Falle wird das „geschützte" Gold in ein positives Sol verwandelt, ohne daß es irgendwelcher Fällung unterliegt.

Zur Erläuterung mögen die folgenden Experimente dienen:

5 ccm rote dialysierte kolloide Goldlösung in jeder Eprouvette.

1.	Kontrolle.						
2.	1 Tropfen	0,1 n HCl					
3.	1 „	0,1 Proz.	Gelatine,	1	Tropfen	0,1 n	HCl
4.	1 „	0,1 „	„	2	„	0,1 „	„
5.	1 „	0,1 „	„	5	„	0,1 „	„
6.	1 „	0,1 „	„	1	„	0,1 „	„
7.	1 „	0,1 „	„				

1., 3. 4. und 6. zeigen innerhalb einer Minute eine Farbenänderung.

Nach 22 Stunden:

1. Rot; 2. Rot; 3. Violett, teilweise abgesetzt; 4. Purpurrot; 5. Purpurrot (mit weniger blau als 4.); 6. Violett, teilweise abgesetzt; 7. Rot (keine Absetzung, ausgenommen in 3. und 6.).

Bei jenen höheren Säurekonzentrationen, die zur Ausfällung des „ungeschützten" Goldes erforderlich sind, ist die Ladungsumkehr des „geschützten" Goldes vollständig.

Dies geht sehr deutlich aus dem folgenden Experiment hervor.

5 ccm rotes dialysiertes Gold in jeder Eprouvette.

1. Kontrolle.
2. 1 Tropfen normaler HCl
3. 2 „ „ „
4. 1 „ 0,1 Proz. Gelatine, 1 Tropfen normaler HCl
5. 1 „ 0,1 „ „ 2 „ „ „
6. 1 „ 0,1 „ „ 5 „ „ „

Bei Nr. 3 sofortiger Farbenumschlag; violett in einer Minute.

Der Rest ist nach einer Minute noch unverändert.

Nach 2 Stunden:

1. Rot; 2. Rötlichviolett; 3. Blau; 4., 5. und 6. Rot.

Nach 24 Stunden:

1. Rot; 2. Violett, teilweise abgesetzt; 3. Schieferblau, vollständig abgesetzt; 4. Rötlichviolett, sehr schwach abgesetzt; 5. Rot; 6. Rot.

Die Ladungsumkehr ist sehr deutlich mit Hilfe der elektrischen Wanderungsmethode nachzuweisen. In einem elektrischen Felde wandert das Gold zur Anode. Das „geschützte" Gold, dem Säure im Ueberschuß zugefügt wurde, wandert rasch gegen die Kathode hin. Weder die Gelatine noch die Säure bewirken für sich allein diese Veränderung in der Ladung des Goldsols.

Experimente, bei denen an Stelle von Gelatine Eiklar verwendet wurde, zeigen, daß diese Substanz ihre schützende Wirkung auf Gold in der gleichen Weise wie die Gelatine ausübt.

B. Die Agglutination der roten Blutkörperchen durch Salze.

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, daß rote Blutkörperchen des Frosches oder des Ochsen, welche durch Zentrifugieren in einer isotonischen Natriumchloridlösung gut ausgewaschen und in dieser Flüssigkeit suspendiert worden sind, sehr rasch durch Lösungen einfacher, dreiwertiger Ionen agglutiniert werden. Die Lösungen der seltenen Erden erwiesen sich in dieser Hinsicht als sehr viel stärker als irgendwelches andere nicht hydrolysierte, anorganische Salz. Seitdem habe ich eine Reihe von Experimenten an den Blutkörperchen der elasmobranchiaten Fische ausgeführt, über die ich nun in Kürze berichten will.

Das Stattfinden einer Agglutination in einer Suspension von Blutkörperchen kann sowohl mit Hilfe der mikroskopischen Untersuchung, als auch aus der Art und Weise, in welcher das Absetzen vor sich geht, erkannt werden. Fig. 8 zeigt die Art der Agglutination, welche bei den Blutkörperchen des Hundehais durch eine Konzentration von 0,001 n $Ce^{\cdots}$ hervorgerufen wurde.

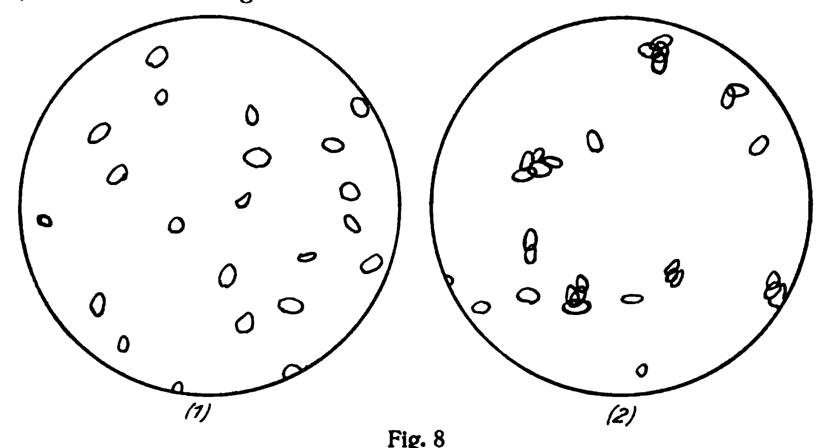


Fig. 8
Blutkörperchen von Scyllium canicula. I. Suspension in n/2 NaCl. II. Die gleiche Suspension, versetzt mit 0,001n $CeCl_3$. (Nach einer Zeichnung.)

Wenn man eine Suspension gut ausgewaschener Blutkörperchen ohne Zusatz irgendeines agglutinierenden Salzes sich absetzen läßt, so bilden die Blutkörperchen im Laufe weniger Stunden einen kleinen kompakten Klumpen am Boden der Eprouvette. Findet aber eine Agglutination statt, so bleiben die kleinen Massen von Blutkörperchen an den Wänden des Röhrchens, wo sie auf dieselben auftreffen, haften. Diese Erscheinung ist am besten zu beobachten, wenn die Eprouvetten alle in ein Gestell gegeben werden, so daß sie alle unter einem gleichen Winkel geneigt sind, während das Absetzen vor sich geht. Nachdem die Absetzung vollständig erfolgt ist, sieht man die agglutinierten Blutkörperchen an den Wänden haften und man kann nun die Eprouvetten in die Vertikallage bringen, ohne daß die Blutkörperchen ihre Lage wechseln.

Wenn die Eprouvetten während der Periode des Absetzens vertikal gehalten werden, so beschränkt sich die Adhäsion an das Glas auf den Abschnitt nahe dem geschlossenen Ende der Eprouvette, wo die Wand gekrümmt ist. Fig. 9 zeigt die Art des Absetzens in einer Reihe von zwölf vertikal gehaltenen Eprouvetten, welche die folgenden Mischungen enthalten.

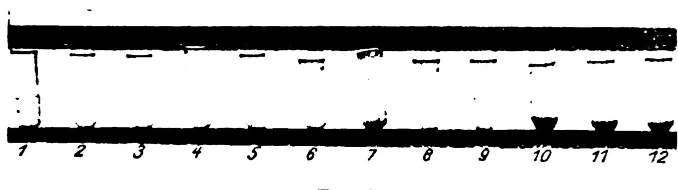


Fig. 9

Jede Eprouvette war mit 5 ccm einer Suspension von roten Blutkörperchen von Rhina squatina in n/2 NaCl gefüllt. Zu diesen wurden hinzugefügt:

1.	1	ccm	n/2	NaCl
2.	1	„	n/2	KCl
3.	1	„	m/2	$CaCl_2$
4.	1	„	m/2	$SrCl_2$
5.	1	„	m/2	$BaCl_2$
6.	1	„	m/2	$MgCl_2$
7.	1	„	m/2	$CeCl_3$
8.	0,1	„	m/2	$MgCl_2$ in 1 ccm n/2 NaCl
9.	0,1	„	m/2	$SrCl_2$ „ 1 „ n/2 NaCl
10.	0,1	„	m/10	$CeCl_3$ „ 1 „ n/2 NaCl
11.	0,1	„	m/10	$Nd(BrO_3)_3$ in 1 ccm n/2 NaCl
12.	0,1	„	m/10	$GdCl_3$ in 1 ccm n/2 NaCl

Agglutination fand bloß in den Eprouvetten 7, 10, 11 und 12 statt, also in jenen, zu welchen Lösungen einfacher dreiwertiger Ionen hinzugefügt worden waren.

Das komplexe Ion $Co(NH_3)_6^{\cdots}$ ist nicht fähig, bei irgendwelchen mäßigeren Konzentrationen Agglutination zu bewirken.

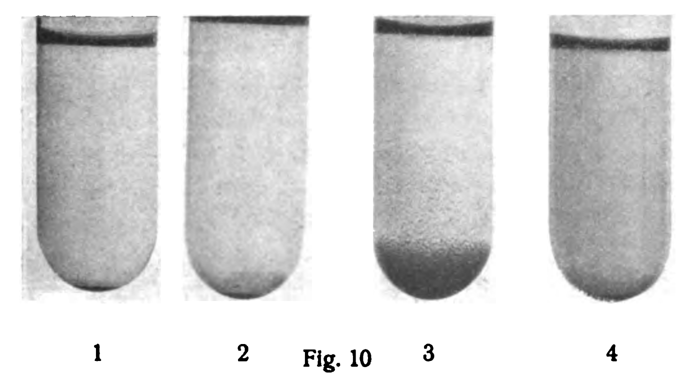


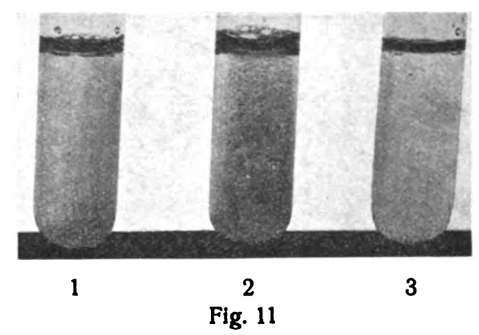
Fig. 10

Fig. 10 zeigt vier Eprouvetten, in welchen die Absetzung der folgenden Mischungen vor sich ging:

1. 5 ccm einer Suspension der Blutkörperchen von Scyllium canicula
2. do. do. + 5 Tropfen m/2 $MgCl_2$
3. do. do. + 5 „ m/10 $CeCl_3$
4. do. do. + 5 „ m/10 $Co(NH_3)_6Cl_3$

Agglutination fand nur in der Eprouvette Nr. 3 statt. Das dunkle Aussehen der Eprouvette Nr. 4 auf der Photographie ist der orangeroten Färbung der Luteokobaltchloridlösung zuzuschreiben.

Um eine Agglutination mit zweiwertigen Kationen zu erhalten, ist es notwendig, sehr hohe Konzentrationen zu nehmen.



1 2 3

Fig. 11

Fig. 11 zeigt uns drei Eprouvetten mit abgesetzten Blutkörperchen, von denen Nr. 1 0,67 n $MgCl_2$, Nr. 2 0,00008 n $CeCl_3$ und Nr. 3 bloß NaCl enthält. Wohl hat bei Nr. 1 einige Agglutination stattgefunden, aber sie ist viel geringer als bei Nr. 2. Niedrigere Konzentrationen von zweiwertigen Kationen sind ohne agglutinierende Wirkung.

Es ist demnach klar, daß die Blutkörperchen zu den Elektrolyten jene Beziehungen zeigen, welche die emulsoiden Oberflächen charakterisieren: nämlich einen sehr großen Wert für das Verhältnis der Konzentrationen einfacher zweiwertiger Kationen, die zur Erzielung der gleichen Ladungsänderung nötig sind, und eine viel schwächere Reaktion auf komplexe als auf einfache dreiwertige Ionen. Daraus schließe ich, daß die Oberfläche der roten Blutkörperchen aus einer Substanz vom Charakter eines Emulsionskolloids zusammengesetzt ist.

Es ist vielleicht in dieser Verbindung erwähnenswert, daß eine Suspension von Lezithin, die durch Eingießen einer ätherischen Lösung in Wasser hergestellt wurde, vielmehr den Charakter einer S u s p e n s i o n, als den einer Emulsion zeigt. Dies kann als Beweis dafür gelten, daß die Oberfläche des Erythrozyten nicht, wie manche angenommen haben, bloß eine Schicht von Lezithin darstellt; es ist vielmehr wahrscheinlicher, daß sie Proteine enthält.

Bekannterweise sind die normalen roten Blutkörperchen negativ elektrisch geladen. Die durch Hinzufügung geringer Konzentrationen einfacher dreiwertiger Ionen bewirkte Agglutination ist hervorgerufen durch die Neutralisation dieser Ladung. Die Vorgänge, die sich in einer Blutkörperchensuspension bei Hinzufügung einer kleinen Menge der Lösung einer seltenen Erde abspielen, kann man sich in ungefähr der folgenden Weise vorstellen. Alle Blutkörperchen sind negativ geladen und haben so die Tendenz, einander abzustoßen. Aber ihre beträchtliche Größe und demzufolge ihre im Verhältnis zu ihrer Oberfläche große Masse verhindern trotz dieser Abstoßung nicht ihre Absetzung, wie dies bei den kolloiden Lösungen der Fall ist. Wenn nun die dreiwertigen Ionen hinzugefügt werden, so werden einige Punkte auf der Oberfläche eines Körperchens mit dreiwertigen Ionen zusammentreffen und ihre Ladung wird umgekehrt werden. Wenn nun diese Teile mit Teilen anderer Blutkörperchen, die noch nicht mit dreiwertigen Ionen in Berührung gekommen sind und daher negativ sind, zusammentreffen, so werden sich diese beiden Blutkörperchen einander in der gleichen Weise anziehen, wie sich positive und negative Kolloidteilchen anziehen werden, wenn sie zusammengebracht worden sind. Diese Ansicht wird durch die folgenden experimentellen Tatsachen gestützt.

Einfache dreiwertige Ionen bewirken keine Agglutination, wenn sie in hohen Konzentrationen verwendet werden.

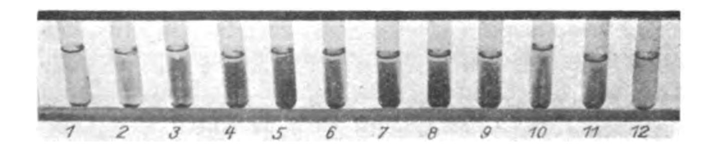


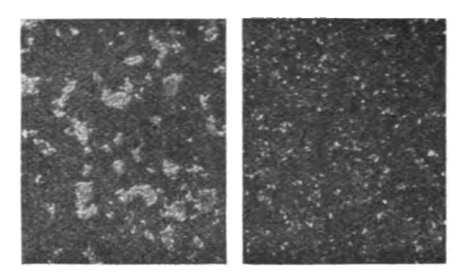
Fig. 12

Fig. 12 zeigt eine Reihe von Eprouvetten, die alle die gleiche Menge roter Blutkörperchen in n/2 NaCl von Scyllium canicula enthalten, die mit den folgenden Konzentrationen von $CeCl_3$ zusammengebracht sind:

1. 0,0000 m	5. 0,0083 m	9. 0,00033 m
2. 0,0835 m	6. 0,0033 m	10. 0,00017 m
3. 0,0417 m	7. 0,0017 m	11. 0,00008 m
4. 0,0167 m	8. 0,00083 m	12. 0,00000 m

Es ist unverkennbar, daß das Maximum der agglutinierenden Wirkung durch mittlere Konzentrationen des Salzes hervorgerufen

wurde, während die höchsten der verwendeten Konzentrationen eine kaum bemerkbare Agglutinierung bewirkten.



I Fig. 13 II

Blutkörperchen von Scyllium canicula, suspendiert in n/2 NaCl. I. Enhält 0,0008 m $CeCl_3$. II. Enthält 0,08 m $CeCl_3$.

Fig. 13 ist eine Mikrophotographie, welche die nämlichen Verhältnisse illustriert. Wird hingegen eine große Konzentration von dreiwertigen Ionen verwendet, so werden alle Blutkörperchen schnell gleichmäßig positiv geladen und die Tendenz, einander anzuziehen, fällt weg.

Dies wird durch die Methode der elektrischen Wanderung bewiesen. In ein U-Rohr mit einer Platinelektrode in jedem Schenkel wird eine Suspension von Blutkörperchen gegeben. Erzeugt man nun zwischen den Elektroden eine Potentialdifferenz (von 100—200 Volt), so findet innerhalb weniger Minuten eine deutliche Wanderung gegen die Anode hin statt, während die Gegend um die Kathode klar wird. Wird nun $CeCl_3$ in einer Konzentration von ungefähr m/12 hinzugefügt und nun das Experiment wiederholt, so erfolgt eine dichte Anhäufung um die Kathode. Die Blutkörperchen sind nun positiv geladen. Dieses Verhalten ist mit dem Verhalten des Goldes unter ähnlichen Bedingungen vergleichbar. Ein Tropfen von m/100 $CeCl_3$, zu 4 ccm kolloidem Golde hinzugefügt, verursacht eine sofortige Blaufärbung der roten Lösung und darauffolgende Ausfällung. Aber ein Tropfen von m/2 $CeCl_3$, zu 4 ccm kolloidem Gold hinzugefügt, erzeugt keine sichtbare Veränderung. Aber während das ursprüngliche kolloide Gold im elektrischen Felde zur Anode wandert, wandert die Lösung mit der relativ hohen Konzentration des dreiwertigen Ions zur Kathode.

Die zur Herbeiführung der vollständigen Umkehr erforderliche Konzentration einer seltenen Erde variiert in den verschiedenen Fällen. Sie ist von der Konzentration der Blutkörperchen in der Suspension sowie von der Gründlichkeit, mit der dieselben ausgewaschen wurden, abhängig.

Wenn agglutinierte Blutkörperchen gut durchgeschüttelt werden und man sie nun hierauf absetzen läßt, so ist ihre Senkungsgeschwindigkeit deutlich größer als die einer Suspension, zu der kein agglutinierendes Salz hinzugefügt wurde. Wenn den Blutkörperchen eine starke positive Ladung durch Hinzusetzung einer relativ hohen Konzentration einer seltenen Erde erteilt wurde, so erfolgt das Absetzen immer langsamer. Die Absetzungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen kann auch durch Vergrößerung ihrer ursprünglichen negativen Ladung verzögert werden. Dies wird am bequemsten mittels des dreiwertigen Anions eines Zitrates ausgeführt. In einer Lösung von Natriumzitrat setzen sich die Blutkörperchen deutlich langsamer ab als in einer Natriumchloridlösung von gleichem spezifischem Gewichte. Experimente über den Einfluß von Natriumzitrat auf ihre Farbenreaktionen haben gezeigt, daß Natriumzitrat (dreibasisch) sehr wirksam in der Hinsicht ist, daß es die elektrische Ladung der roten Blutkörperchen noch negativer macht. Auf diese Weise ist es möglich, den Einfluß zu demonstrieren, den die verstärkte gegenseitige Abstoßung auf die Geschwindigkeit des Absetzens der Blutkörperchen hat, unbekümmert, ob nun die Ladung positiv oder negativ sei. Die im Vergleich zu den Teilchen einer kolloiden Lösung bedeutende Größe der Blutkörperchen gestattet es der stabilisierenden Wirkung der gegenseitigen Abstoßung nicht, den Einfluß der Schwerkraft zu überwinden.

Leider ist es nicht möglich, befriedigende Experimente über die Wirkung von Konzentrationsänderungen der Lösung auf die elektrische Ladung der Blutkörperchen anzustellen, da jede bedeutendere Abweichung von der Neutralität, sei es in saurer oder alkalischer Richtung, Hämolyse der Blutkörperchen hervorruft. Bei den verwendeten Salzen (außer, wenn die Konzentration sehr hoch ist) trat keine Hämolyse ein, es hätte denn eine Fäulnis stattgefunden[1]).

Die Folgerung erscheint zwingend, daß die Agglutination der Erythrozyten mit Hilfe der hier beschriebenen Methoden ein Phänomen der elektrischen Anziehung ist und daß sie vollständig vergleichbar ist mit der Ausfällung anderer Dispersoide durch Elektrolyte. In welcher Beziehung diese Tatsachen zur Wirkung der spezifischen Agglutinine stehen, bleibt zu entscheiden künftigen Untersuchungen überlassen.

---

[1]) Ich habe in diesen und anderen Experimenten beobachtet, daß die Salze der seltenen Erden die Fäulnis verhindern.

Eine Suspension von roten Blutkörperchen hat mit anderen Suspensionen eine optische Eigenschaft gemein, die von der Gestalt der suspendierten Teilchen abhängt. Ich meine das „seidenartige" Aussehen, daß man bemerken kann, wenn die Suspension bewegt wird. Dieses Aussehen ist auch von Suspensionen des Kaolins und des kristallinischen Bleijodids bekannt. Dies ist in allen jenen Fällen der Tatsache zuzuschreiben, daß die suspendierten Teilchen abgeflacht sind. Wenn eine Suspension solcher Teilchen sich selbst überlassen wird, so sehen die Flächen der Teilchen aufs geradewohl nach verschiedenen Richtungen und, da die Teilchen dem freien Auge unsichtbar sind, macht die Flüssigkeit einen homogenen Eindruck. Wenn aber in der Flüssigkeit eine Wirbelbewegung erzeugt wird, so stellen sich die Teilchen selbst, entsprechend ihrer Kante, in den Strom ein und der Wirbel wird deutlich als eine mehr oder weniger Licht wie die umgebenden Partien reflektierende Zone angezeigt, entsprechend dem Umstande, ob die Kanten oder die Flächen der durch die Strömung in bestimmter Lage orientierten Teilchen dem Beobachter zugewendet sind.

C. Die Beziehung gewisser funktioneller Eigentümlichkeiten des Herzens verschiedener Tierarten zu Unterschieden in ihrer kolloiden Konstitution.

Es wurde schon in einem früheren Abschnitte erwähnt, daß das Herz gegen gewisse Aenderungen in seiner Durchspülungsflüssigkeit, welche imstande sind, die elektrische Ladung eiweißartiger emulsoider Oberflächen zu ändern, sehr empfindlich ist. Zahlreiche Tatsachen, betreffend die Beziehungen der Herztätigkeit zu der Konzentration verschiedener Elektrolyte, finden ihre einfachste Erklärung durch die folgende Hypothese: Gewisse Membranen bilden einen wesentlichen Teil des Erregungs- oder Kontraktionsmechanismus des Herzmuskels; diese Membranen müssen einen speziellen Grad der elektiven Ionenpermeabilität besitzen, damit die automatische Tätigkeit des Herzmuskels fortbesteht. Die Hypothese ist in völliger Uebereinstimmung mit den Deduktionen von W. Nernst, L. Lapique, Keith Lucas und A. V. Hill hinsichtlich der Natur des Erregungsvorganges im Muskel auf Grund von Untersuchungen der elektrischen Erregungserscheinungen. Es ist durchaus nicht notwendig, diese Membranen etwa als eine besondere Phase anzusehen; es soll darunter nicht mehr verstanden sein als die Berührungszone zweier Phasen, und in diesem Sinne ist dieses Wort in dem Folgenden gebraucht.



Theoretische Betrachtungen und experimentelle Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß die Permeabilität einer Membran für Ionen eine Funktion ihrer elektrischen Ladung ist.

Die elektrische Ladung einer Membran ist von der Lösung, mit der sie in Berührung ist, sowie auch von der Natur der Membran selbst abhängig. Eine Untersuchung der elektrischen Ladung von Oberflächen mittels verschiedener Methoden führt, wie wir gesehen haben, hinsichtlich der Bedeutung der Beschaffenheit der Membran selbst für die Bestimmung, welche Ladung dieselbe in Elektrolytlösungen erhalten wird, zu den folgenden Schlußfolgerungen:

I. Verschiedene Membranen in der gleichen Lösung können verschiedene elektrische Ladungen aufweisen.

II. Verschiedene Membranen, welche die gleiche Ladung in einer gleichen Lösung aufweisen, können verschiedene Konzentrationen des gleichen Elektrolyten erfordern, damit eine gleiche Aenderung in ihrer Ladung bewirkt wird.

Das Verhalten I kann als Unterschied im isolelektrischen Punkt, II als Unterschied in der Trägheit gegen einen speziellen Elektrolyten bezeichnet werden.

Der physiologische Ausdruck eines Unterschiedes der Herzmembranen, der in die Kategorie der ersten Schlußfolgerung fällt, würde folgender Art sein: Eine Art von Herzen verhielt sich in einer neutralen Lösung so, wie andere sich in saurer oder alkalischer Lösung verhalten würden, vorausgesetzt natürlich, daß sonst alle Bedingungen gleich bleiben.

Das Herz von Pekten, einer Muschel, unterscheidet sich von allen auf diese Art untersuchten Wirbeltierherzen. Durchspült man dasselbe mit „Neutralsalz", so bleibt es sofort in der Systole stehen. Es wird jedoch sofort wieder schlagen, wenn wir die $C_{H^\cdot}$ der Lösung im Sinne einer schwach gesteigerten Azidität verändern; wird jedoch hiermit zu weit gegangen, so erfolgt diastolischer Stillstand, die charakteristische Säurewirkung.

Nun beträgt die $C_{H^\cdot}$ des Blutes des lebenden Tieres ungefähr $10^{-6,5}$ bis 10^{-7}, d. h. es ist etwas mehr auf der alkalischen Seite unseres „Neutralsalzes". Wieso kann aber das Herz in einer solchen Lösung schlagen? Die Antwort ist ganz einfach. Das Blut von Pekten enthält eine hohe Konzentration von Magnesium. Das zweiwertige Ion Mg^{++} ist in genügender Menge vorhanden, um die Ladung der Membranen auf den für ihre spezielle elektive Ionenpermeabilität erforderlichen Wert zu bringen.

Die Behauptung, daß das Blut von Pekten praktisch identisch mit dem Seewasser sei, übersieht eine wichtige Tatsache. Wenn auch der osmotische Druck und die Konzentration des Na, Mg, K, Ca nahezu die gleichen sind wie im Seewasser, so besteht doch ein deutlicher Unterschied in der $C_{H^\cdot}$ der beiden Flüssigkeiten. Die $C_{H^\cdot}$ des Seewassers variiert ungefähr von $10^{-7,9}$ bis $10^{-8,3}$, während die des Blutes von Pekten vielmehr über 10^{-7} ist. Dieser Unterschied kann leicht dadurch demonstriert werden, daß man einen Tropfen von Rosolsäure zu ein wenig Seewasser und zu der gleichen Quantität des farblosen Blutes von Pekten hinzufügt. Die Farbe des ersteren ist ein glänzendes Rot, die des letzteren gelb oder gelbrot.

Daher finden wir, daß Seewasser trotz seiner hohen Konzentration an Magnesium das Herz von Pekten sofort zum systolischen Stillstand bringt. Wenn wir aber durch Hinzufügung von ein wenig verdünnter Salzsäure die $C_{H^\cdot}$ des Seewassers auf denselben Wert bringen, der für das Pekten-Blut gefunden wurde (ungefähr 1,5 ccm 0,1n HCl auf 100 ccm Seewasser), so besitzen wir nunmehr eine Lösung, welche den Herzschlag ausgezeichnet unterhält. Eine Lösung von derselben Zusammensetzung wie diese, aber nur ohne Magnesium, bewirkt einen systolischen Herzstillstand. Weiter ist es, wie theoretisch vorauszusehen war, möglich, das Magnesium durch eine geringe Konzentration eines einfachen dreiwertigen Ions zu ersetzen. Ein Pektenherz, das in neutraler Salzlösung aufgehört hat zu schlagen, kann für längere Zeit zum neuerlichen Schlagen veranlaßt werden, wenn zur Lösung eine Konzentration von ungefähr 0,00003 m von $Ce^{\cdots}$ oder $Nd^{\cdots}$ hinzugefügt wird. Hier ersetzt also ein dreiwertiges Ion die Wirkung von 3000 zweiwertigen Ionen, und es ist daher nicht zu verwundern, wenn eine Lösung von seltenen Erden das Herz in der Regel nicht so gleichmäßig im Gange hält wie eine Magnesiumlösung. Höhere Konzentrationen der einfachen dreiwertigen Ionen (z. B. 0,0001 m) führen in genau der gleichen Weise zum diastolischen Stillstand des Pektenherzens, wie ein Plus von Säure.

Wir können den Unterschied zwischen dem Herzen von Pekten und den bis jetzt untersuchten Herzen der Wirbeltiere in dem Satze formulieren, daß hier Membranen mit verschiedenem isoelektrischen Punkte vorliegen. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf einen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Membranen zu beziehen. Es ist eine festgestellte Tatsache, daß verschiedene im Tierreich vorkommende Eiweißsubstanzen derartige Unterschiede zeigen, entsprechend dem Vorwalten der an ihrem Aufbau teilnehmenden „sauren" oder „basischen" Aminosäuren.

Daß die Unterschiede zwischen verschiedenen Spezies im Grunde Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung ihrer Gewebe sind, ist selbstverständlich keine neue Vorstellung, aber soweit mir bekannt ist, ist vorher nie hervorgehoben worden, mittels welchen Mechanismus derartige Differenzen das physiologische Verhalten des lebenden Herzens beeinflussen können.

Die zweite oben erwähnte Schlußfolgerung hinsichtlich der Beziehungen verschiedener Oberflächen zu ein und denselben Elektrolyten findet eine biologische Anwendung in der Differenzierung von enger verwandten Arten.

Die Herzen der Elasmobranchier Raja und Scyllium können stundenlang kräftig weiterschlagen, wenn sie mit derselben „neutralen" Lösung, die Natrium-, Kalium-, Kalzium-, Magnesiumchlorid und Harnstoff enthält, durchspült werden. Die Lösung soll gründlich durchlüftet werden und eine $C_{H^{\cdot}}$ von ca. $10^{-6,5}$ haben. Die Konzentration des $Mg^{\cdot\cdot}$ in der gewöhnlich verwendeten Lösung betrug 0,005 m. Entfernung des $Mg^{\cdot\cdot}$ aus der Lösung bewirkt nur, daß der Herzschlag etwas beschleunigt ist. Erhöhung der Konzentration des Magnesiums bewirkt Verlangsamung der Schläge und bei genügender Erhöhung schließlich Stillstand. Qualitativ betrachtet, ähneln sich diese Erscheinungen bei den Herzen der Roche[1]) und des Hundshais. Bei der quantitativen Untersuchung erweist sich das Herz der Roche gegen Mg viel empfindlicher als das Herz des Hundshais. Die Konzentration, welche erforderlich war, um eine 50 prozentige Verminderung der Geschwindigkeit herbeizuführen (wobei wir die Geschwindigkeit in einer Lösung von 0,005 m Mg als 100 bezeichnen), betrug nach dem Mittelwert aus mehreren Beobachtungen nur 0,009 m. Für Scyllium aber betrug sie 0,05 m. Um das Rochenherz zum Stillstand zu bringen, war eine Konzentration von ca. 0,01 m bis 0,02 m Mg erforderlich, während zur Herbeiführung des Stillstandes beim Herzen von Scyllium gewöhnlich eine Konzentration von mehr als 0,1 m benötigt wurde. Ein entsprechender Unterschied findet sich in der Empfindlichkeit dieser Herzen einfachen dreiwertigen Ionen gegenüber. So bringt eine 0,00001 m Lösung von $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ schnell das Herz von Raja zum Stillstand, während eine annähernd zehnfache Konzentration erforderlich ist, um den gleichen Effekt am Scylliumherzen hervorzurufen.

---

[1]) Zu diesen Experimenten wurden zwei Arten, Raja clavata und Raja blanda, verwendet. Bei diesen beiden Arten konnte kein Unterschied in dem Verhalten der Herzen gegen Elektrolyte gefunden werden. Ebenso zeigte sich bei Verwendung von Rochen verschiedener Größe kein konstanter Unterschied zwischen großen und kleinen Individuen.



In dieser Hinsicht ähnelt das Herz des Meerengels, Rhina squatina, vielmehr dem des Hundshais als dem des Rochens. Die Kurve, welche sein Verhalten in Gegenwart verschiedener Magnesiumkonzentrationen darstellt, liegt zwischen der von Raja und jener von Scyllium, aber viel näher der letzteren als der ersteren. Dies ist interessant, da in der gewöhnlichen morphologischen Klassifikation Rhina zwischen die Scylliiden und Rajaiden gestellt erscheint. Es heißt, daß Rhina mehr dem Rochen als dem Hundshai in ihren allgemeinen Gewohnheiten ähnelt, doch ist es möglich, daß der durch diese Experimente angedeutete Charakter etwas viel Tiefergreifendes vorstellt, als die Einzelheiten der durch das Zentralnervensystem gegebenen Reaktionen.

Es ist immerhin denkbar, daß die Ausdehnung der Untersuchung in diesen Richtungen uns ein Mittel in die Hand geben könnte, die genetische Verwandtschaft in der Sprache der physikalischen Chemie auszudrücken.

Es bestehen bedeutende Unterschiede in den Beziehungen der Herzen verschiedener Tierarten gegenüber der Wasserstoffionen-Konzentration und den polyvalenten Ionen. Diese entsprechen genau den Unterschieden in den Wirkungen jener Ionen auf die Ionenpermeabilität verschiedener kolloider Substanzen. Somit ist ein Mechanismus aufgedeckt, der erklärt, wieso Unterschiede in der chemischen Konstitution eines Gewebeteils Unterschiede in dem physiologischen Verhalten des lebenden Gewebes verursachen können.

Einige theoretische Betrachtungen.

Ich will nun übergehen zu der folgenden einfachen Behandlung der Tatsachen, die wir hinsichtlich der Beziehungen verschiedener kolloider Systeme zu Elektrolyten angeführt haben, nicht etwa, weil ich glaube, hiermit eine vollständige Erklärung der Erscheinungen zu geben, sondern hauptsächlich deshalb, weil sie uns einen klareren Ueberblick über diese Beziehungen gewährt.

Ein Ion ändert die elektrische Ladung einer Oberfläche, wenn es von derselben festgehalten wird. Dies folgt aus den Experimenten H. Picton's und S. E. Linder's über die Adsorption von Bariumchlorid durch As_2S_3, sowie aus anderen Betrachtungen, z. B. aus der Geschwindigkeit des Verschwindens des Effektes, der durch Behandlung einer Membran mit mehrwertigen Ionen erzeugt wurde.

Wenn dem so ist, so wird die von einer bestimmten Konzentration eines bestimmten Ions auf eine bestimmte Oberfläche ausgeübte Wirkung von zwei Momenten abhängen:

1. Von der Adhäsion des Ions an der Oberfläche.
2. Von der Ladung des Ions.

Es ist zweifellos, daß 1 von 2 beeinflußt werden wird, und es ist auch sicher, daß die Ausdehnung, in welcher 1 durch 2 beeinflußt wird, von der Natur der Oberfläche abhängig sein wird. Wenn zum Beispiel eine elektrische Ladungseinheit eines Ions genügt, um dieses Ion an einer Oberfläche festzuhalten, während bei einer anderen Oberfläche eine elektrische Ladungseinheit dazu nicht ausreicht, so wird eine riesige Differenz in der Wirkung einwertiger Ionen auf diese beiden Oberflächen bestehen.

Wenn die Adhäsion auf elektrischer Grundlage beruht, so ist es wahrscheinlich, daß die bestimmenden Faktoren die induktive Kapazität der kolloiden Oberfläche und die Ladungsdichte auf der Oberfläche des Ions sein werden.

Dieser letztere Faktor wird von der Ladung und der Größe des Ions abhängen. In der folgenden Tabelle sind die relativen Oberflächen und Ladungsdichtigkeiten auf der Oberfläche verschiedener Ionen unter der Voraussetzung berechnet, daß die Ionen kugelförmig sind.

Art des Ions	C Ladung	V Relatives Volumen des Ions	$V^{2/3}$ Relative Oberfläche des Ions	$\frac{C}{V^{2/3}}$ Relative Ladungsdichte auf der Oberfläche des Ions
Na^{+}	1	1	1	1
Mg^{++}	2	2	1,59	1,26
La^{+++}	3	3	2,18	1,37
$[Co(NH_3)_6]^{+++}$	3	39	11,5	0,26

Das relative Volumen ist nach dem Vorgange von W. J. Pope beberechnet; das des komplexen dreiwertigen Ions wurde durch Addition der relativen Volumina der es zusammensetzenden Atome gefunden. Dies kann natürlich nur rohe Annäherungswerte für das Atomvolum ergeben, aber die Zahlen in der letzten Kolonne zeigen, daß selbst, wenn das Volumen des Luteokobaltions bloß die Hälfte des hier berechneten Wertes betragen würde, die Ladungsdichte auf der Ober-

fläche des komplexen Kations noch immer kleiner sein würde als der halbe Wert der Ladungsdichte des einfachen dreiwertigen Kations.

Das einfache dreiwertige Ion hat die größte Ladungsdichte, während das komplexe dreiwertige Ion bei weitem die geringste aufweist. Nun muß bemerkt werden, daß, wenn die geringe Ladungsdichte auf der Oberfläche des komplexen dreiwertigen Ions in irgendeinem speziellen Fall für die Adhäsion desselben genügt (was wir im Falle von „suspensoiden" Oberflächen voraussetzen), dieser Ionenkomplex eine ebenso große Wirkung auf die Ladung der kolloiden Oberfläche haben wird wie das einfache dreiwertige Ion, da er doch dieselbe Ladung führt. Es wird bloß in jenen Fällen, wo die zur Adhäsion erforderliche Ladungsdichte größer ist als die Ladungsdichte der komplexen Ionen, eine Differenzierung zwischen einfachen und komplexen Ionen auf Grund der Differenz der Dichte ihrer Oberfläche erfolgen. Eine solche setzen wir in dem Falle voraus, wenn ein typisches Emulsoid vorliegt.

Die relativen Wirksamkeiten jener verschiedenen Ionen in ihrem Vermögen, Oberflächen zu laden, sind von den Faktoren der Ladungsdichte auf der Oberfläche und der Ladung abhängig, aber die relative Bedeutung dieser Faktoren ist in Hinsicht auf verschiedene Oberflächen sehr verschieden.

Dieses sind aber noch nicht alle beteiligten Faktoren, denn N. Pappadà[1]) hat gezeigt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von Einfluß ist, wie aus dem Vergleich einer Reihe von gleichwertigen Ionen zu ersehen war.

Es sind noch weitere quantitative Untersuchungen notwendig, ehe es möglich sein wird, die Beziehungen zwischen der elektrischen Ladung von Oberflächen und den Ionen und der mit diesen in Berührung stehenden Flüssigkeit vollständig auszudrücken, aber jeder Ausdruck, der das Vermögen eines Ions, die Ladung einer Oberfläche zu affizieren darstellt, muß sicherlich Faktoren enthalten, welche von der Natur der Oberfläche selbst, von der elektrischen Ladung, der Wanderungsgeschwindigkeit und wahrscheinlich auch von dem Volumen des Ions abhängen.

Cambridge, Dezember 1911.

Physiologisches Laboratorium.

[1]) L. c.

Ueber Oberflächenspannung und Flockung kolloider Systeme.

Beitrag zur Theorie der Gifte, Arzneimittel und Farbstoffe.

Von J. Traube, Charlottenburg.

(Eingegangen am 1. Februar 1912)

Inhalt.

14. Die Systeme Albumin, Pepton und Gelatine.
15. Die Systeme Benzopurpurin und Pikrinsäure.
16. Die Systeme Natriumkarbonat und Alkaloidsalze.
17. Theorie der Giftwirkungen.
18. Theorie der Toxin- und Fermentwirkungen.
19. Theorie der Giftwirkungen von A. P. Mathews.
20. Theorie der Arzneimittelwirkungen.
21. Zur Theorie der Farbstoffe.

---

1. Oberflächenspannungen einiger Farbstofflösungen.

Oberflächenspannungen von Farbstofflösungen sind, soweit mir bekannt ist, bisher nur von H. Freundlich und W. Neumann[1]) gemessen worden.

Meine eigenen Messungen, die sich nur auf die Bestimmung der stalagmometrisch gemessenen Tropfenzahl beziehen, sollten nur zu einer ganz allgemeinen Orientierung dienen über die Aenderung der Oberflächenspannung, welche das Wasser durch Farbstoffzusatz in der Abhängigkeit von der Natur der Farbstoffe erfährt, sowie über den Einfluß der Farbstoffkonzentration. Eine gründliche Studie war nach dieser Richtung nicht beabsichtigt, so wichtig mir dieselbe auch in Hinsicht auf gewisse farbtechnische und farbtheoretische sowie biologische Fragen erscheint.

Sämtliche in dieser Abhandlung erwähnten Farbstoffe verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. A. Bernthsen von der „Badischen Anilin- und Sodafabrik". Völlig rein waren die Farbstoffe nur teilweise. Da indessen bei den hier vorliegenden Untersuchungen die Beimengungen von Elektrolyten, Dextrin usw. nicht störten, ja zum Teil (Dextrin bei Nachtblau) sogar nützlich waren, wurde von ihrer weiteren Reinigung, die ja nicht immer leicht ist, abgesehen.

Das Stalagmometer[2]), welches zu diesen und auch allen denjenigen weiteren Untersuchungen verwandt wurde, bei welchen keine anderweitige Angabe erfolgte, ergab für *Wasser bei 20° die Tropfenzahl 49,9.* Die in Betracht kommenden Temperaturschwankungen haben bekanntlich nur einen sehr geringen Einfluß auf die Oberflächenspannung; für je 1° oberhalb oder unterhalb 20° ist annähernd 0,1 Tropfen hinzuzuaddieren, bzw. zu subtrahieren.

---

[1]) H. Freundlich und W. Neumann, Koll.-Zeitschr. **3**, 80 (1908).
[2]) Stalagmometer nebst Gebrauchsanweisung liefert C. Gerhardt in Bonn.

Die folgenden Tabellen ergeben bei etwa 20° die Tropfenzahlen für die genannten Konzentrationen.

Basische Farbstoffe.

Nachtblau

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
0,5	64,15
0,25	62,4
0,125	59,35
0,0625	57,3
0,0312	54,95
0,0156	54,0
0,0078	52,35
0,0039	51,65
0,0010	50,4
0,0000	50,0

Nilblau

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	57,55
0,5	57,55
0,25	57,45
0,125	56,0
0,0625	55,1
0,0312	53,65
0,0156	52,2
0,0078	50,95
0,0039	50,05

Malachitgrün

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1,25	61,0
0,625	59,5
0,312	57,4
0,156	54,75
0,078	52,3
0,039	51,2
0,020	50,75

Methylengrün

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	51,1
0,5	50,25

Schwach saure Farbstoffe.

Rhodamin B.

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
0,5	57,8
0,25	57,9
0,125	57,6
0,0625	57,6
0,0312	56,8
0,0156	56,55
0,0078	55,5
0,0039	54,3
0,00195	53,3
0,00097	52,1
0,00049	51,1
0,00025	50,75
0,00006	50,3
0,00003	50,1
0,00000	49,9

Eosin

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	50,4
0,5	50,3

Phloxin B

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	50,65

Saure Farbstoffe.

Wollviolett S

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	59,9
0,5	57,8
0,25	55,2
0,16	51,0
0,08	50,25

Benzopurpurin B

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	55,1
0,5	50,75
0,0	50,0

Echtrot

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	55,3
0,5	52,65
0,25	50,75

Indigokarmin

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
1	50,4

Pikrinsäure

Anzahl Gramme in 100 ccm der Lösung	Tropfenzahl
0,2	49,8

Die vorliegenden Versuche zeigen, daß die mannigfaltigsten Verhältnisse bei den Farbstoffen in bezug auf die Oberflächenspannung vorliegen.

Bei Farbstoffen, wie Rhodamin, auch Nachtblau, Nilblau, Malachitgrün, sehen wir einen sehr erheblichen Einfluß der Farbstoffe auf die Oberflächenspannung des Wassers, welches beim Rhodamin so erheblich ist, daß man mittels des Stalagmometers noch einen Teil in 10 Millionen Teilen der Lösung nachweisen kann. Bei anderen Farbstoffen, wie sulfosauren Salzen usw., ist der Einfluß des Farbstoffes auf die Oberflächenspannung des Wassers nur sehr gering; eine Tatsache, die nicht weiter auffallen kann. Wenn trotzdem die Färbekraft derartiger Farbstoffe sehr erheblich sein kann, so ist dies auf den Umstand zurückzuführen, daß ja nicht das Salz als solches auf die Faser oder Membran fixiert wird. Wir dürfen daher wegen der Umsetzungen nicht etwa aus der Oberflächenspannung einer Farbstofflösung auf deren Farbwirkung schließen; trotzdem besteht hier bei Berücksichtigung von Gibbs-Thomson's Prinzip eine Beziehung, und eine systematische ausgedehnte Untersuchung bestimmter Farbstoffgruppen führt hier gewiß zu farbtechnisch und vielleicht auch biologisch wichtigen Ergebnissen.

Wieweit Beziehungen bestehen zwischen Oberflächenspannung, kolloider Teilchengröße, Diffusibilität, Membranosmose, kann auch nur nach eingehenden Untersuchungen festgestellt werden.

Bemerkt sei hier nur, daß die Oberflächenspannung einer Farbstofflösung sich mit der Zeit etwas ändert. Selten betrugen indessen

diese Aenderungen an verschiedenen Tagen, die sich ja aus dem kolloiden Zustande leicht erklären, mehr als ± 1 Tropfen. Auch ist es nicht gleichgültig, ob man beim Verdünnen etwa einer Nilblaulösung das Wasser auf einmal oder in verschiedenen Portionen hinzufügt. Es sind dies Erscheinungen, die dem Biologen als Danysz'sches Phänomen bekannt sind.

2. Einfluß von Salzen auf die Oberflächenspannung von Farbstofflösungen.

Allgemein orientierende Versuche.

Trotz der großen Bedeutung, welche einem Zusatz von Elektrolyten zu Farbstoffen in der Färbereitechnik zukommt, liegen hier in physikalisch-chemischer Beziehung zwar vereinzelte Untersuchungen vor, aber ein systematisch durchgeführter Vergleich der Salzwirkungen usw. ist bisher unterblieben. Mir schien insbesondere das Studium der Oberflächenspannungen und Flockungserscheinungen salzhaltiger Farbstofflösungen nach verschiedenen Richtungen wichtige Aufschlüsse zu geben und ich glaube, daß ich mich in dieser Beziehung nicht getäuscht habe.

Da es mir zunächst auf Bearbeitung eines größeren Materials ankam, habe ich bei der Herstellung der Konzentrationen mich an Stelle der Pipetten zur Dosierung meiner T.K.-Tropfgläser (Abtropffläche = 5 mm Durchmesser) bedient. Ist das Glas sorgfältig hergestellt und tropft man nicht zu schnell, so wird der Tropfen recht gleichmäßig (Maximalfehler ± 5 Proz.), und wenn man die Tropfengröße für die Ausgangslösung angibt, so kann man namentlich bei Herstellung sehr verdünnter Lösungen auf diesem Wege eine Dosierung der Konzentrationen herbeiführen, welche der Pipettierung nicht wesentlich nachsteht.

Rhodamin B.

Farbstoffgehalt 0,1 Proz. Tropfenzahl 56,7 bei 20°.

Der Gehalt der Salzlösungen war in allen Fällen 0,5 Aeq. pro Liter.

Die Tropfengröße der zugesetzten Salz- und Säurelösungen am T.K.-Tropfglas war in allen Fällen nahezu gleich. Für die binären Alkalisalze kann im Mittel 1 Tropfen = 0,080 ccm, für die ternären Salze usw. = 0,085 ccm gesetzt werden.

Zu 10 ccm der Farbstofflösung wurden die in der ersten Spalte verzeichneten Tropfenzahlen hinzugefügt.

Tropfenzahl	KJ	$KClO_3$	KNO_3	KBr	KCl	Na_2CO_3	$K_4P_2O_7$
1	57,25	—	—	—	—	—	—
2	57,95	57,25	—	—	—	—	56,0
5	—	57,35	57,2	57,05	56,9	—	55,6
10	—	—	—	—	57,0	58,75	55,6
20	—	—	—	—	57,2	58,7	55,8
50	—	—	—	—	57,4	59,0	56,1

Tropfenzahl	K_2SO_4	Na_2SO_4	Li_2SO_4	H_2SO_4	$CaCl_2$
5	—	—	—	55,25	—
10	57,3	56,75	57,25	—	57,05
20	57,5	57,2	57,45	55,3	57,15
50	57,9	57,7	57,75	55,35	57,45

Beim Zusatz von KJ trat bereits beim zweiten Tropfen eine starke sichtbare Ausscheidung des Farbstoffes ein, bei Zusatz von $KClO_3$ erfolgte die Ausscheidung erst bei Zusatz des fünften Tropfens, für KNO_3 blieb bei Zusatz des fünften Tropfens die Lösung klar, aber nach Zusatz von zehn Tropfen war eine starke Ausscheidung vorhanden; für KBr erfolgte diese Fällung beim zehnten Tropfen erst sehr allmählich, bei KCl, K_2SO_4 und den übrigen Salzen blieben selbst bei Zusatz von 50 Tropfen die Lösungen völlig klar.

Es ergibt sich also für die einwertigen Anionen in bezug auf die Farbstoffällung die Reihe:

$$J > ClO_3 > NO_3 > Br > Cl.$$

Das ist die bekannte Reihe von F. Hofmeister und K. Spiro, welche auch für die Fällung von Eiweiß usw. maßgebend ist und von mir als Haftdruckreihe[1]) bezeichnet wurde.

Es ist bemerkenswert, daß für solche heterogene Systeme wie Eiweiß und Farbstoffe die gleiche oder annähernd[2]) die gleiche Ionenreihe maßgebend ist.

Trotz der geringen Aenderung der Oberflächenspannungen durch den Salzzusatz erkennt man deutlich, daß auch für die Oberflächenspannungen dieselbe Reihe maßgebend ist. Ich lege auf diesen Umstand Gewicht, weil daraus folgt, daß physikalische Aenderungen, welche schon vor dem Eintritt der sichtbaren Fällungen in den Kolloidlösungen erfolgen, diesen sichtbaren Fällungen parallel gehen. Im

[1]) Vgl. Pflüger's Archiv **132**, 511 (1910); **140**, 109 (1911).
[2]) Siehe ebenda **140**, 130 (1911).

Gegensatz zu den Anionen üben anscheinend die Kationen keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung der Farbstofflösung aus. Dieses folgt namentlich aus einem Vergleich von KCl und $CaCl_2$; auch bei den Alkalisulfaten fallen die Abweichungen innerhalb des Bereiches der Fehlerquellen.

Malachitgrün.

Farbstoffgehalt 0,1 Proz. Tropfenzahl bei 20° im Mittel 53,3.

Gehalt der Salzlösungen 0,5 Aeq. pro Liter der Lösung.

Zu 10 ccm der Farbstofflösung wurden die in der ersten Spalte verzeichneten Tropfenzahlen hinzugefügt. Tropfengröße wie vorher.

Tropfenzahl	KJ	$KClO_3$	KNO_3	KBr	KCl
2	55,8	55,1	55,0	53,8	54,1
4	56,6	56,0	55,8	54,8	54,8
8	—	56,6	56,5	55,6	55,5
20	—	58,25	57,55	56,45	56,55
30	—	59,3	58,25	57,0	57,4
50	—	59,7	—	57,55	58,3

Tropfenzahl	K_2SO_4	$K_4P_2O_7$	$CaCl_2$	H_2SO_4
2	54,9	52,35	53,4	52,15
4	55,2	52,7	53,85	52,7
8	55,6	52,85	54,55	52,15
20	56,25	52,7	55,4	52,05
30	57,0	52,55	55,55	51,55
50	56,85	52,1	56,65	51,0

Die Ergebnisse bei diesem basischen Farbstoffe sind im wesentlichen dieselben wie bei Rhodamin. Auch hier erhalten wir sowohl in bezug auf die Farbstoffällungen wie die Oberflächenspannungsverminderungen die Reihe: $J > ClO_3 > NO_3 > Br$, Cl.

Bei Zusatz von KJ wird die Lösung schon beim Zusatz des dritten bis vierten Tropfens so zähe, daß dieselbe das Stalagmometer verstopfte und bei KJ, $KClO_3$ und KNO_3 beobachtet man schon bald am Kupferglanz der Oberfläche die beginnende Farbstoffausscheidung. Vielleicht können hier und auch bei anderen Farbstoffen die großen Systemänderungen durch die Aenderung der inneren Reibung[1]) festgestellt werden. Bei $CaCl_2$ und KCl finden wir hier nicht unerhebliche Abweichungen.

[1]) Ein neuer, sehr einfacher Apparat, welcher Oberflächenspannung und Reibung zu messen gestattet, das Viskostagonometer, ist zu beziehen durch

Wollviolett S.

Farbstoffgehalt 0,2 Proz. Tropfenzahl bei 20° im Mittel 54,6.

Gehalt der Salzlösungen 0,5 Aeq. pro Liter.

Zu 10 ccm der Farbstofflösung wurden die in der ersten Spalte verzeichneten Tropfenzahlen hinzugefügt.

Tropfenzahl	KJ	$KClO_3$	KNO_3	KBr	KCl	K_2SO_4
2	—	—	—	—	56,1	55,9
5	—	57,75	57,65	57,8	58,1	57,45
10	59,4	59,35	59,3	—	59,6	60,0
20	61,1	61,1	60,9	60,0	60,9	61,2
50	—	60,2	—	—	60,2	60,35

Tropfenzahl	Na_2CO_3	$K_4P_2O_7$	Li_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	H_2SO_4
2	—	—	55,55	55,5	—	—
5	55,85	56,8	56,2	56,55	56,4	55,15
10	57,4	56,8	57,1	57,75	57,55	54,5
20	58,9	57,0	58,5	59,1	59,0	—
50	—	56,25	—	—	—	—

Wollviolett S ist ein sulfosaurer Farbstoff. Im Gegensatz zum Rhodamin und Malachitgrün sehen wir, daß hier die Anionen J, ClO_3, NO_3, Br, Cl und SO_4 keinen spezifischen Einfluß auf den physikalischen Zustand der Farbstofflösung ausüben, und wenn die Salze Na_2CO_3 und $K_4P_2O_7$ sich abweichend verhalten, so liegt dies nur an der Alkalität dieser Verbindungen. Ein Vergleich der drei Alkalisulfate zeigt, daß auch die Kationen Li, Na und K sich in ihrer Wirkung nur sehr wenig unterscheiden, dahingegen werden wir weiter unten sehen, daß bei Heranziehung weiterer Kationen sich erhebliche Unterschiede ergeben.

Es wird auffallen, daß das an verschiedenen Tagen mit derselben Farbstofflösung untersuchte Kaliumsulfat zu so erheblich abweichenden Werten führte. Es kann dies nur mit dem Umstande zusammenhängen, daß, wie sich auch aus den Tropfenzahlen ergibt, der Zustand der Farbstofflösung sich namentlich in den ersten Tagen nach der Darstellung ständig ändert. Um daher entsprechende Lösungen zu vergleichen, ist es wünschenswert, an demselben Tage oder mit älteren Farbstofflösungen zu arbeiten.

C. Gerhardt, Bonn. (Vgl. Zeitschr. f. Immun. 9, 249, 1911.) — Untersuchungen der Reibung sind beabsichtigt.

Benzopurpurin B.

Farbstoffgehalt 1 Proz. Tropfenzahl im Mittel 54,2[1]).

Zu 10 ccm wurden die Tropfenzahlen der folgenden Salz- und Säurelösungen (1/2 Aeq./Liter) hinzugefügt.

Tropfenzahl	$KClO_3$	KCl	K_2SO_4	Na_2CO_3
2	53,9	—	53,8	54,0
5	53,8	54,4	53,8	53,5
10	53,55	54,15	53,5	53,7
20	53,3	53,6	53,3	53,2

Auch hier bei diesem sauren Farbstoff wirken anscheinend die Anionen nicht in spezifischer Weise. Die Unterschiede beim Kaliumchlorid dürften darauf beruhen, daß der Einfluß dieses Salzes 24 Stunden später untersucht wurde.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß, wenn man eine frische einprozentige Benzopurpurinlösung von der Tropfenzahl 55,1 auf die Hälfte verdünnte, die Tropfenzahl in zwei Versuchen auf 50,75 und 50,65 sank, während Wasser die Tropfenzahl 49,9 ergab.

Pikrinsäure.

Farbstoffgehalt 0,2 Proz. Tropfenzahl 49,8 (Wasser 49,9).

Fügte man zu 10 ccm der Lösung je 20 Tropfen KCl oder K_2SO_4 oder H_2SO_4 (0,5 Aeq./Liter), so waren die Tropfenzahlen in allen Fällen = 50,0.

Farbstoff- und Jodkaliumlösungen.

Nachdem sich beim Rhodamin und Malachitgrün gezeigt hatte, daß sowohl in bezug auf die Beeinflussung der Oberflächenspannung wie in bezug auf die sichtbare Flockung Jodkaliumlösung sich am wirksamsten erwies, wurde eine Reihe von namentlich basischen Farbstofflösungen mit Jodkaliumlösung versetzt, um zu prüfen, ob sich erhebliche Abweichungen im Verhalten der Farbstoffe ergaben. Zu 10 ccm der 0,1 prozentigen Farbstofflösungen setzte man mittels des T. K.-Tropfglases die 0,5 normale Jodkaliumlösung.

Die folgenden Farbstoffe wurden bereits bei Zusatz von zwei Tropfen Jodkaliumlösung gefällt: Nachtblau, Rhodamin, Methylenblau, Fuchsin, Malachitgrün, Kristallviolett und Nilblau, dahingegen trat selbst bei Zusatz von sechs Tropfen und mehr KJ keine Fällung ein bei: Bismarckbraun, Chrysoidin, Methylviolett, Chrysanilin und Toluidinblau.

[1]) Die frisch hergestellte Lösung ergab 55,1 Tropfen.

Die Messungen der Oberflächenspannung führten zu folgenden Tropfenzahlen. Es wurden zu 10 ccm der 0,1 prozentigen Farbstofflösung 1 bzw. 5 Tropfen $^1/_{20}$ n KJ hinzugefügt[1]).

	0,1 Proz.	Tropfenzahlen $^1/_{20}$ n KJ (Wasser = 49,9) 1 Tropfen	5 Tropfen	
Methylenblau . .	49,95	49,85	50,0	Fällung
Nachtblau . . .	54,0	42,6	50,1	"
Bismarckbraun .	50,15	49,85	49,75	keine Fällung
Chrysoidin . .	49,95	49,85	—	" "
Methylviolett . .	51,45[2])	51,45	51,15	" "
Toluidinblau . .	49,9	—	49,9	" "
Rhodamin . . .	56,85	—	57,05	Fällung
Fuchsin . . .	50,25	—	50,2	"
Malachitgrün . .	53,2	53,2	53,55	"
Chrysanilin . .	51,8	—	52,4	keine Fällung
Kristallviolett . .	51,6	51,8	52,3	Fällung
Nilblau 2 B . .	50,7	53,7	49,1	"

Die bei der Mehrzahl der Farbstoffe schon bei minimalem KJ-Zusatz eintretende Fällung deutet auf größere Systemveränderungen hin, die allerdings in der Mehrzahl der Fälle durch Messung der Oberflächenspannung in Anbetracht der geringen Aenderungen dieser Konstante nicht feststellbar sind. Um so auffallender sind die erheblichen Aenderungen der Oberflächenspannung für zwei Farbstoffe: Nilblau[3]) und namentlich Nachtblau, und dieser Umstand war die Veranlassung, daß das Nachtblau einem eingehenden Studium unterworfen wurde.

3. Das System Nachtblau[4]).

a) Wirkung eines Dextrinzusatzes.

Das Nachtblau stammte von der Badischen Anilin- und Sodafabrik und war dextrinhaltig. Es lag daher nahe, das Dextrin für die

[1]) Auch $HgCl_2$ wurde einigen Farbstoffen, wie Fuchsin, Malachitgrün usw., hinzugefügt, ohne indessen eine erheblichere Aenderung der Oberflächenspannung herbeizuführen.

[2]) 0,2 prozentig.

[3]) Das Nilblau wurde einstweilen nicht weiter untersucht. Es zeigte sich indessen, daß beispielsweise 1 Tropfen $^1/_4$ äq. $HgCl_2$-Lösung zu 10 ccm 0,1 prozentiger Farbstofflösung gesetzt die Tropfenzahl von 50,7 auf 45,6 herabmindert. Dextrinzusatz erhöht die Tropfenzahl.

[4]) Siehe die Arbeit von W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 577 (1910). Derselbe stellte fest, daß in verdünnter wässeriger Lösung dem reinen Nachtblau

KJ-Wirkung verantwortlich zu machen; indessen die Tropfenzahl einer 4 prozentigen Dextrinlösung 52,4 blieb konstant, als zu 10 ccm derselben ein Tropfen $^1/_{20}$ n KJ-Lösung gesetzt wurde[1]), und auch bei Zusatz von 10 Tropfen war dieselbe = 52,2. Auch andere Konzenzentrationen der Dextrinlösung ergaben keine größeren Ausschläge. Dennoch wirkt der Dextringehalt offenbar — aktivierend — auf das Nachtblau. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß eines weiteren Dextrinzusatzes zu dem käuflichen Nachtblau, welchem ein Tropfen $^1/_{20}$ n KJ-Lösung zugesetzt war.

	Tropfenzahl		Tropfenzahl
5 ccm 0,2 proz. Nachtblau + 5 ccm 4 proz. Dextrin	61,45	+ 1 Tr. $^1/_{20}$ n KJ	50,4
5 „ 0,2 „ „ + 5 „ 2 „ „	58,95	+ 1 „ $^1/_{20}$ „ „	47,6
5 „ 0,2 „ „ + 5 „ 1 „ „	58,3	+ 1 „ $^1/_{20}$ „ „	45,4
5 „ 0,2 „ „ + 5 „ 0,5 „ „	57,4	+ 1 „ $^1/_{20}$ „ „	42,7
5 „ 0,2 „ „ + 5 „ Wasser	54,0	+ 1 „ $^1/_{20}$ „ „	42,6

Es folgt aus diesen Versuchen, daß die Empfindlichkeit des Systems durch weiteren Dextrinzusatz nicht wesentlich gesteigert werden kann, und da es mir in dieser Abhandlung nur auf relativ vergleichbare Werte ankam, auch die Entfernung des Dextrinzusatzes mir keineswegs wünschenswert erschien, da es zweifellos verstärkend auf die Tropfenausschläge wirkt, so sah ich einstweilen von der weiteren Reinigung des Farbstoffes ab und verwandte denselben im käuflichen Zustand.

Nicht unwichtig erschien es mir indessen, die Wirkung des Dextrins auf andere Farbstofflösungen zu prüfen. Es ergab sich indessen, daß auch bei Zusatz von Dextrin zu Fuchsin, Rhodamin und Malachitgrün die Ausschläge gegenüber Jodkalium nicht größer wurden. Das hochkolloide technische Nachtblau unterscheidet sich daher in dieser Beziehung sehr erheblich von den meisten Farbstoffen.

b) Wirkung von Alkalisalzen.

Nachdem durch tropfenweisen Zusatz von $KClO_4$ zu Nachtblaulösungen von 0,1, 0,2 und 0,5 Proz. usw. vorläufig festgestellt worden war, daß zwar der Eintritt der Farbstoffällung und auch sonst die Konstanten sich mit der Farbstoffkonzentration etwas verschieben, das

---

das einfache Molekulargewicht zukommt, daß aber bei Zusatz von Elektrolyten, ferner durch Zunahme der Konzentration, durch Altern der Lösungen, sowie Abnahme der Temperatur eine Assoziation des Farbstoffes erfolgt.

[1]) Auch $ZnSO_4$ und $HgCl_2$ veränderten die Oberflächenspannung von Dextrinlösungen nur um Bruchteile eines Tropfens.

Gesamtbild der Erscheinungen sich indessen kaum ändert, wenn man sich auf eine einzige Farbstoffkonzentration beschränkt, habe ich die Nachtblaukonzentration von 0,2 Proz. *allen* meinen Untersuchungen zugrunde gelegt. Die Tropfenzahl für diese Farbstofflösung war im Mittel etwa 58,5; indessen Abweichungen von $\pm$ 0,5 Tropfen kamen an verschiedenen Tagen und $\pm$1 Tropfen bei verschiedenen Herstellungen vor. Die mittleren Tropfengrößen für die Salzlösungen 0,5 n am T. K.-Glase waren, wie auf Seite 241 erwähnt wurde, für die binären Salze im Mittel = 0,080 ccm, für die ternären Salze usw. = 0,085 ccm. Nur für Kaliumstearinat war die Tropfengröße am T. K.-Tropfglase wesentlich kleiner = 0,060 ccm.

KJ

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KJ	58,2
1 „ 1/800 n KJ	58,05
1 „ 1/400 „ „	57,5
1 „ 1/100 „ „	50,4
1 „ 1/20 „ „	43,1
1 „ 1/12 „ „	43,3
1 „ 1/8 „ „	42,9
1 „ 1/6 „ „	43,8
1 „ 1/4 „ „	50,55
1 „ 1/2 „ „	49,95 { völlig durchsicht.
2 „ 1/2 „ „	Flockung
Wasser	49,95

KCNS

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KCNS	58,2
1 „ 1/400 n KCNS	58,4
1 „ 1/200 „ „	56,5
1 „ 1/40 „ „	47,3
1 „ 1/20 „ „	44,0
1 „ 1/4 „ „	44,2
1 „ 1/2 „ „	50,0 { völlig durchsicht.
2 „ 1/2 „ „	49,7 { starke Flockung
Wasser	49,9

$KClO_4$

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $KClO_4$	58,2
1 „ 1/100 n $KClO_4$	49,65
1 „ 1/20 „ „	46,3
2 „ 1/20 „ „	45,7
4 „ 1/20 „ „	50,6
8 „ 1/20 „ „	49,8 { völlig durchsicht.
2 „ 1/2 „ „	Flockung
Wasser	49,8

KNO_3

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KNO_3	58,1
1 „ 1/40 n KNO_3	52,45
1 „ 1/20 „ „	49,2
1 „ 1/4 „ „	42,3
1 „ 1/2 „ „	50,55
2 „ 1/2 „ „	50,5 { völlig durchsicht.
5 „ 1/2 „ „	Flockung
Wasser	49,9

$KClO_3$

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $KClO_3$	58,1
1 „ 1/40 n $KClO_3$	54,5
1 „ 1/20 „ „	51,85
1 „ 1/4 „ „	44,4
2 „ 1/2 „ „	50,65 { völlig durchsicht.
5 „ 1/2 „ „	Flockung
Wasser	49,9

$KMnO_4$

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $KMnO_4$	58,6
2 „ 1/20 n $KMnO_4$	59,4
4 „ 1/20 „ „	60,5
6 „ 1/20 „ „	55,5
8 „ 1/20 „ „	53,7 Flockung

KCN

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KCN	58,35
1 „ 1/50 n KCN	57,6
1 „ 1/40 „ „	57,8
2 „ 1/40 „ „	58,0
4 „ 1/40 „ „	58,0
1 „ 1/4 „ „	59,0
2 „ 1/4 „ „	40,9 { schwarz durchschein. Suspens.
6 „ 1/4 „ „	51,0 { schwarze feine Suspens.
10 „ 1/4 „ „	dicke Flocken
Wasser	49,9

KBr

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KBr	58,2
1 „ 1/40 n KBr	54,25
1 „ 1/20 „ „	50,6
1 „ 1/4 „ „	43,0
2 „ 1/4 „ „	44,4
4 „ 1/4 „ „	50,25
8 „ 1/4 „ „	51,1
12 „ 1/4 „ „	50,9 { völlig durchsicht.
15 „ 1/4 „ „	50,9 Flockung
Wasser	49,8

KCl

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KCl	58,2
1 „ 1/4 n KCl	55,25
1 „ 1/2 „ „	53,65
5 „ 1/2 „ „	52,4
8 „ 1/2 „ „	53,8
12 „ 1/2 „ „	52,5
16 „ 1/2 „ „	52,6 Flockung
Wasser	49,9

KF

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KF	58,6
1 „ 1/2 n KF	58,6
4 „ 1/2 „ „	58,65
7 „ 1/2 „ „	63,7
10 „ 1/2 „ „	60,5
30 „ 1/2 „ „	59,4
50 „ 1/2 „ „	58,8 { völlig durchsicht.
Wasser	49,9

KOH

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KOH	58,2
1 „ 1/20 n KOH	57,7
2 „ 1/20 „ „	59,7
4 „ 1/20 „ „	58,3
7 „ 1/20 „ „	55,5
1 „ 1/2 „ „	54,4
2 „ 1/2 „ „	43,2
3 „ 1/2 „ „	Flockung
Wasser	49,9

K_2S

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. K_2S	58,1
1 „ 1/20 n K_2S	58,1
2 „ 1/20 „ „	58,8
5 „ 1/20 „ „	59,0
2 „ 1/4 „ „	58,5
3 „ 1/4 „ „	53,7
5 „ 1/4 „ „	50,3 { feine schwarze Suspens.
7 „ 1/4 „ „	dicke Flocken
Wasser	49,9

K_2SO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. K_2SO_4	58,2
2 „ 1/20 n K_2SO_4	62,85
4 „ 1/20 „ „	63,5
1 „ 1/2 „ „	64,2
3 „ 1/2 „ „	63,05
4 „ 1/2 „ „	61,85
Wasser	49,9

Li_2SO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. Li_2SO_4	58,3	
1 „ 1/20 n Li_2SO_4	59,1	
4 „ 1/20 „ „	61,8	
1 „ 1/2 „ „	64,0	
3 „ 1/2 „ „	63,0	
5 „ 1/2 „ „	60,1	
8 „ 1/2 „ „	54,3	
20 „ 1/2 „ „	52,1	
50 „ 1/2 „ „	50,9	
70 „ 1/2 „ „	50,8	völlig durchsicht.
Wasser	49,9	

Na_2CO_3

Zu 10 ccm Farbstoffösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. Na_2CO_3	57,9	
4 „ 1/20 n Na_2CO_3	58,0	
1 „ 1/2 „ „	45,3	
2 „ 1/2 „ „	39,8	
3 „ 1/2 „ „	51,3	Suspension dann Fällung

K_2HPO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. K_2HPO_4	58,65
1 „ 1/4 n K_2HPO_4	60,35
1 „ 1/2 „ „	60,45
2 „ 1/2 „ „	61,0
5 „ 1/2 „ „	61,0
10 „ 1/2 „ „	61,6

Auch bei Zusatz von 70 Tropfen keine Fällung.

K_2HPO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. K_2HPO_4	58,65
1 „ 1/4 n K_2HPO_4	58,4
1 „ 1/2 „ „	59,3
3 „ 1/2 „ „	46,0
5 „ 1/2 „ „	42,6
10 „ 1/2 „ „	52,4

Auch bei Zusatz von 70 Tropfen keine Fällung.

K_3PO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. K_3PO_4	58,65	
1 „ 1/2 n K_3PO_4	58,35	
2 „ 1/2 „ „	47,85	
3 „ 1/2 „ „	42,25	
4 „ 1/2 „ „	41,7	
5 „ 1/2 „ „	51,0	undurchsicht. Suspension

$K_4P_2O_7$

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $K_4P_2O_7$	58,65
1 „ 1/4 n $K_4P_2O_7$	63,7
1 „ 1/2 „ „	64,1
2 „ 1/2 „ „	63,4
3 „ 1/2 „ „	64,9
5 „ 1/2 „ „	61,0
15 „ 1/2 „ „	60,5

Auch bei Zusatz von 70 Tropfen keine Fällung.

K_3AsO_3

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. K_3AsO_3	58,6	
1 „ 1/2 n K_3AsO_3	58,1	
2 „ 1/2 „ „	48,2	
3 „ 1/2 „ „	41,5	
5 „ 1/2 „ „	51,1	undurchsicht. feineSuspens.
8 „ 1/2 „ „	völl. Abscheidung	

$K_4Fe(CN)_6$

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
1 Tr. 1/10 n $K_4Fe(CN)_6$	58,7	
1 „ 1/4 „ „	57,5	
1 „ 1/2 „ „	50,3	Flockung
Wasser	49,9	

Phenolsulfosaures Kali

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 0,166 n	46,7
2 „ 0,166 „	48,4
4 „ 0,166 „	Flockung

Kaliumstearinat
(med. Seife)

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,1 proz.	58,0
5 „ 0,1 „	57,7
20 „ 0,1 „	58,5

Natriumsalizylat

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
1 Tr. 1/10 n	60,1	
3 „ 1/10 „	55,5	
4 „ 1/10 „	50,4	Flockung

$N(C_2H_5)_4J$

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/5 n $N(C_2H_5)_4J$	47,45
3 „ 1/5 „ „	50,0

Um Raum zu sparen, soll von der graphischen Darstellung der Ergebnisse abgesehen werden. Betrachten wir zunächst die Salzkurven KJ, KCNS, $KClO_4$, KNO_3, $KClO_3$, KBr, KOH, so zeigt sich, daß mit wachsendem Salzzusatz die Oberflächenspannung zunächst zunimmt — die Tropfen werden wesentlich größer als ein Wassertropfen — alsdann nimmt die Oberflächenspannung nach Erreichung eines Maximums wieder ab, *bis sie diejenige des Wassers erreicht;* und wenn dieser Punkt erreicht ist, erfolgt bei weiterem minimalstem Zusatz des betreffenden Salzes zu der *durchsichtigen* Lösung meist eine sichtbare Flockung. Wir werden auf diese höchst beachtenswerte Tatsache weiter unten zurückkommen. Aehnlich verhalten sich Na_2CO_3, K_2HPO_4, K_3PO_4, K_3AsO_3, phenolsulfosaures Kali und Tetrāthylammoniumjodid. Bei den alkalischen Salzen ist indessen die chemische Wirkung auf das Farbstoffsalz zu berücksichtigen. Bei KCl, K_2S, $K_4Fe(CN)_6$ und Natriumsalizylat sehen wir, wie allmählich die Tropfenzahl von derjenigen der reinen Farbstofflösung zu derjenigen des Wassers abnimmt, indem alsdann Flockung eintritt. Bei KF, $KMnO_4$, K_2SO_4, Li_2SO_4, K_2HPO_4, $K_4P_2O_7$ zeigt sich ein ganz anderes Verhalten. Die Oberflächenspannung nimmt hier nicht zu, sondern sie nimmt ab bis zu einem Maximum, um dann allmählich, bei Li_2SO_4 bis zur Oberflächenspannung des Wassers, zu wachsen.

Das Maximum der Oberflächenspannung erfolgt bei den verschiedenen Salzkurven bei verschiedener Konzentration. Wenn wir die Kurven der Oberflächenspannung der bekannteren Ionen graphisch darstellen, so erhält man die folgende Anionenreihe: J, CNS, ClO_4, NO_3, ClO_3, Br, CN, Cl, OH, F, SO_4, P_2O_7. Das ist mit geringen Verschiebungen die bekannte Haftdruckreihe[1]).

[1]) Siehe meine Arbeiten Pflüger's Archiv, besonders **132**, 511 (1910), und **140**, 109 (1911).

Die Anionenreihe nach dem Eintritt der sichtbaren Flockung aufgestellt, führt für die bekannteren Ionen zu folgender Reihenfolge: MnO_4, $Fe(CN)_6$, J, CNS, ClO_4, S, CN, ClO_3, NO_3, Br, Cl, F, SO_4, P_2O_7. Auch hier ergibt sich im wesentlichen die Haftdruckreihe.

Die alkalischen Stoffe KOH, Na_2CO_3 usw. werden besser hier nicht berücksichtigt, da in diesen Fällen ja offenbar die Abscheidung der Farbbase stattfindet.

Es ist nun zunächst gewiß sehr beachtenswert, daß die Aenderung der Oberflächenspannung im wesentlichen parallel geht der sichtbaren Flockung und daß für die Flockung des Nachtblaus dieselbe Reihenfolge der Anionen in Betracht kommt wie für die Flockung von Eiweiß und anderen Kolloiden.

Zu den Anionen, welche das System Nachtblau am empfindlichsten beeinflussen, gehören vor allem J, CNS und ClO_4. Sehen wir uns beispielsweise die KJ-Kurve etwas näher an, so ergibt sich, daß wir mit Hilfe der stalagmometrischen Methode noch die Wirkung von 1 Teil KJ in 400000 Teilen der Lösung bequem feststellen können; es entspricht dies der Wirkung von 1 Teil KJ auf 800 Teile gelöstem Farbstoff. Die Wirkung von Salzen wie $HgCl_2$ ist noch erheblicher. Hier ist, wie sich weiter unten zeigen wird, noch die Wirkung von 1:3 Millionen Teilen Lösung bzw. 6000 Teilen gelöstem Farbstoff mit Hilfe der Tropfmethode nachweisbar. Durch Fällung einer Farbstofflösung mittels KJ, Filtration und Zusatz des Filtrates zu neuer Farbstofflösung[1]) wurde festgestellt, daß in dem gegebenen Falle etwa die Hälfte des Jodkaliums frei in der Lösung war. Unter diesen Umständen kann man wohl unmöglich daran denken, daß hier nach stöchiometrischen Verhältnissen sich bildende chemische Verbindungen entstehen. Das Nachtblau (Chlorhydrat des Tolyltetrāthyltriamido-α-naphthyldiphenylkarbidrides) hat die Formel $C_{36}H_{39}N_3.Cl$ und demnach das Molekulargewicht 548,3. Wenn 1 Teil $HgCl_2$ noch nachweisbar auf etwa 6000 Teile Farbstoff wirkt, so wirkt ein Molekül $HgCl_2$ noch auf etwa 1600000 Teile, entsprechend nahezu 3000 einfachen Molekülen des Farbstoffes. Nehmen wir selbst (vgl. W. Biltz, Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 577 [1910]) eine 20- bis 30fache Assoziation des Nachtblaumoleküls an, so unterliegt

[1]) Es ergibt sich hier eine sehr brauchbare Methode zur Bestimmung der Adsorption. Vgl. darüber das von mir geschriebene Kapitel über Kapillaranalyse in Abderhalden's Handbuch. Biochem. Arbeitsmethoden (Wien 1910—1911) auch weiter unten im Kapitel über Kapillaranalyse.



es doch hiernach keinem Zweifel, daß die Wirkung der Salze auf die Farbstoffe, welche sich in Aenderungen der Oberflächenspannung, inneren Reibung, als Flockung usw. bemerkbar macht, nicht nach festen Verhältnissen statthat, daß es sich vielmehr hier um physikalische Zustandsänderungen der Kolloidlösungen handelt, verbunden mit teilweiser Adsorption[1]). Allerdings wird sich weiter unten im Einklang mit zahlreichen früheren Beobachtungen zeigen, daß für die Wirkung der Salzionen auf basische bzw. saure Farbstoffe der elektrochemische oder elektrophysikalische Gegensatz entscheidend ist. Es ergibt sich hieraus, daß zwischen physikalischen und chemischen Wirkungen kein fundamentaler Unterschied besteht, und daß man die hier in Betracht kommenden physikalischen Zustandsänderungen ebensogut als chemische betrachten kann, sofern man sich dazu versteht, für die Wirkungen von Elektrolyten auf hochkolloide Stoffe das Gesetz der konstanten Proportionen fallen zu lassen (vgl. hierzu die Ausführungen im letzten Abschnitt dieser Mitteilung).

Worin bestehen nun diese Zustandsänderungen der Farbstoffe bzw. Kolloidlösungen?

Es kommen zweierlei Vorgänge in Betracht:

1. Hydratationen und Deshydratationen der Farbstoffe; vor allem aber:
2. Aggregationen und Desaggregationen derselben.

Die Arbeiten von M. H. Fischer, Wo. Pauli, E. Pribram[2]) u. a. haben gezeigt, daß, wenn man eine Kolloidphase mit einer wässerigen Phase in Berührung bringt, die Kolloidphase bei dem geringsten Säuregehalt der wässerigen Phase vielfach starke Quellungen erfährt, während ein Salzzusatz zu dem angesäuerten Wasser auf das Kolloid entquellend wirkt. Auch in bezug auf diese Quellungs- und Entquellungsvorgänge ist im wesentlichen die Haftdruckreihe der Ionen maßgebend. Dieser Umstand legt die Annahme nahe, daß auch, wenn nur eine einzige wässerige Kolloidphase vorhanden ist, durch Zusatz von Salzen eine Entquellung der vielleicht mit einer Wasserhülle umgebenen oder gequollenen Kolloidteilchen statthaben könnte. Nach M. H. Fischer (l. c.) ist die Reihenfolge der Anionen der Alkalisalze in bezug auf das Entquellungsvermögen von durch Säure gequollenem Fibrin usw. die folgende: Zitrat, Tartrat, Phosphat, SO_4, C_2H_3O, J, CNS, NO_3, Br, Cl.

[1]) Vgl. die folgenden Ausführungen.

[2]) M. H. Fischer, Das Oedem (Th. Steinkopff, Dresden 1910). Wo. Pauli u. a., Pflüger's Archiv **136**, 483 (1910). Chiari, Biochem. Zeitschr. **33**, 167 (1910). E. Pribram, Kolloidchem. Beih. 1910.

Je weiter das Ion nach links steht, um so stärker wirkt es entquellend. Während für die einwertigen Ionen die Reihenfolge dieselbe ist wie diejenige, welche von uns in bezug auf die Flockung und Oberflächenspannung von Farbstoffen gefunden wurde, zeigt sich ein wesentlicher Unterschied in bezug auf das Sulfation und die anderen mehrwertigen Ionen. Das SO_4-Ion steht hier neben dem J-Ion, während es bei unseren Versuchen an das andere Ende der Reihe rückt. Wenn hiernach die Systemänderungen bei unseren Farbstoffversuchen auch zum Teil in Aenderungen des Wasseranziehungsvermögens bestehen könnten, so ist doch offenbar der zweite Faktor, die Aggregation bzw. die Desaggregation der Farbstoffteilchen, das wesentlichere Moment. Indessen wäre es möglich, daß einer Aggregation (bei den einwertigen Ionen) erst der Weg geebnet wird durch die vorherige Zerstörung der Wasserhülle.

Schon Wo. Pauli, W. Biltz u. a. haben darauf hingewiesen, daß Flockungen nicht etwa erst in dem Augenblick beginnen, wo sie unserem unvollkommenen Auge sichtbar werden. Es gibt auch ultramikroskopische und mikroskopische Flockungen. Die Versuche von E. Raehlmann[1]), L. Michaelis[2]), L. Pelet[3]) und A. Mayer[4]) u. a. haben gezeigt, wie bei Zusatz von Elektrolyten zu eiweiß- oder farbstoffhaltigen Lösungen vielfach neue Teilchen aufleuchten und vorhandene sich in charakteristischer Weise zu 2, 3 Teilchen und zu größeren Mizellen aggregieren. Besonders zu erwähnen sind die schönen Beobachtungen von A. Mayer. A. Mayer beobachtete u. a., wie bei Zusatz von Spuren Säure zum Blutplasma sich Ketten von 2, 3, 5 und 6 Teilchen bilden, wie bei Zusatz von Ammoniumsulfat sich kleine Ketten bilden, die nach mehreren Stunden sich noch verändern. Es handelt sich hier um ein für das Verständnis der Immunitätsreaktionen höchst beachtenswertes Zeitphänomen. Besonders interessant sind auch die Beobachtungen A. Mayer's, daß die Brownschen Vibrationen der Teilchen mit zunehmender Größe geringer werden oder aufhören. Bei Zusatz von Kalziumchlorid zum Plasma erhält man Ketten, welche aus 15 bis 20 Teilchen bestehen und sich allmählich zu Netzen gruppieren. A. Mayer hat die verschiedenen

[1]) E. Raehlmann u. a., Physik. Zeitschr. **4**, 884 (1903).

[2]) L. Michaelis, vgl. A. von Koranyi, Physik. Chem. u. Mediz. (Leipzig 1910).

[3]) L. Pelet, vgl. L. Pelet-Jolivet, Theorie des Färbeprozesses (Th. Steinkopff, Dresden 1910).

[4]) A. Mayer, Compt. rend. de la Soc. de Biol. **2**, 44, 185, 553, 659 (1907).

Phasen der Aggregation verfolgt. Zuerst werden die ultramikroskopischen Teilchen sichtbar, dann bilden sich Ketten und schließlich, indem die Teilchen immer weniger beweglich werden, treten die Ketten zu einem Netzwerk zusammen, oder es bilden sich in anderen Fällen unbewegliche haufenförmige Aggregierungen, die in einem Stromfelde nach bestimmten Richtungen wandern oder in sichtbare Präzipitate sich umwandeln. Bei Aenderung der Konzentrationen usw. zeigt sich, daß in manchen Fällen der Vorgang reversibel ist, daß also Ketten sich auch wieder in einzelne Teilchen auflösen können.

Diese wunderbaren Beobachtungen, welche uns die Beleuchtung im Dunkelfelde ermöglicht, sind so charakteristisch, daß man glauben sollte, es wären indirekte Feststellungen bezüglich dessen, was in kolloiden Lösungen vor sich geht, entbehrlich. Indessen leider sind doch die quantitativen Feststellungen mit Hilfe des Ultramikroskops nicht so einfach wie die qualitativen Ergebnisse, und es ist daher verdienstvoll, wenn Wo. Pauli versucht hat, mit Hilfe der für derartige Untersuchungen sehr beachtenswerten Reibungskonstante Schlüsse in bezug auf die ultramikroskopische und mikroskopische Aggregation der Teilchen zu ziehen.

Ich selbst glaube nun, daß die Oberflächenspannung unter gleichzeitiger Beobachtung der okular sichtbaren Flockungserscheinungen wichtige Schlüsse zuläßt. So ist es doch gewiß charakteristisch, wenn wir auf S. 251 dieser Abhandlung feststellen konnten, daß die Reihe der Anionen, welche sich in bezug auf die Aenderung der Oberflächenspannung von Farbstofflösungen ergab, nahezu zusammenfiel mit der Reihe, welche aus den sichtbaren Flockungserscheinungen abgeleitet wurde. Wenn man der Nachtblaulösung Stoffe wie KCN, K_2S, K_3AsO_3 usw. zusetzt, so beobachtet man schon mit bloßem Auge bei vermehrtem Salzzusatz die verschiedenen Stadien des Fällungsvorganges. Die zunächst durchsichtige Lösung wird durchscheinend, dann allmählich undurchsichtig und schließlich treten die feinen suspendierten Teilchen zu größeren Flocken zusammen. In anderen Fällen kann man dieselben Erscheinungen beobachten, wenn man das Mikroskop zu Hilfe nimmt, und wiederum scheint es Fälle zu geben, wo die okular sichtbaren Aggregierungen plötzlich nach einem gewissen Spannungszustand, der durch eine plötzliche Zunahme der Oberflächenspannung angezeigt wird, eintreten (siehe S. 263 Metaphosphorsäure und S. 283 Trichloressigsäure). Wie ist nun aber das Maximum der Oberflächenspannung bei zahlreichen Salzlösungen zu erklären und vor allem die höchst beachtens-

werte Tatsache, daß die sichtbare Fällung fast immer erst dann eintritt, wenn die Oberflächenspannung der Elektrolyt-Farbstofflösung gleich oder nahezu gleich derjenigen des reinen Wassers geworden ist.

Wenn wir eine fettige Substanz (Lezithin usw.) in Wasser lösen oder suspendieren, so kann man beobachten, daß die Oberflächenspannung der wässerigen Phase gegen Luft mit zunehmender Teilchengröße des Lipoides sehr erheblich zunimmt[1]). Es ist auffallend, wie relativ wenig die Oberflächenspannung des Blutserums durch Blutkörperchen oder der Milchmolke[2]) durch Fettkügelchen beeinflußt wird. Es zeigt sich eben, daß, solange es sich um ein einphasiges System handelt, die Oberflächenspannung einer Kolloidlösung eine oft erhebliche Veränderung erfahren kann, aber in dem Maße, wie durch Vergrößerung der Kolloidteilchen das einphasige System mehr und mehr in ein zweiphasiges übergeht, tritt der Einfluß der ehedem gelösten Phase zurück und das Endergebnis ist die Oberflächenspannung des Wassers. Diese Betrachtungen auf unseren besonderen Fall übertragend, bin ich keineswegs der Ansicht, daß das Maximum der Tropfengröße beispielsweise bei KJ-Nachtblaulösungen mit einem Maximum der Aggregatgröße[3]) zusammenfällt. Diese Annahme würde ja den Beobachtungen der sichtbaren Flockungserscheinungen durchaus widersprechen. Im Gegenteil, die Aggregierung schreitet auch jenseits jenes Tropfenmaximums immer weiter vor, indem die Aggregate, wenn sie auch dem unbewaffneten Auge unsichtbar bleiben, also die Lösung durchsichtig erscheint, schließlich immer zahlreicher diejenige Größe annehmen, welche sie als ausgeschieden, als zweite Phase erscheinen läßt. Die durchsichtige Farbstofflösung, welche in Wirklichkeit ein Gemenge von Farbstoff und Wasser darstellt, verhält sich alsdann in bezug auf Oberflächenspannung

[1]) Wenn man auf 1:10 mit Wasser verdünntes menschliches Blutserum mit 0,01n Schwefelsäure versetzt, so tritt zunächst eine wachsende Opaleszenz ein, die bei weiterem Säurezusatz eine Klärung erfährt. Auch hier kann man die Beziehung von Teilchengröße zur Oberflächenspannung feststellen (vgl. auch namentlich weiter unten S. 286 und 289 dieser Mitteilung, die Beziehung von Teilchengröße und Oberflächenspannung bei Lezithin und Seife, ferner die Anmerkung S. 295.)

[2]) J. Traube und F. Blumenthal, Zeitschr. f. exp. Pathol. u. Therap. 2, 129 (1905).

[3]) Ultramikroskopische Beobachtungen sind bisher von mir nur vereinzelt ausgeführt worden, dieselben sind indessen in größerem Umfange beabsichtigt.

und wohl auch manche andere physikalische Konstante wie reines Wasser. Ist dieser charakteristische Punkt, die Gleichheit der Oberflächenspannung von Salz-Farbstofflösung und Wasser bzw. Salzlösung, erreicht, so bringt der minimalste Zusatz des betreffenden Salzes eine mehr oder weniger spezifische Präzipitation hervor. Die Bedeutung dieser Beobachtungen für das Immunitätsgebiet (siehe weiter unten, Kapitel 18) ist leicht ersichtlich.

c) Wirkung von Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle.

Die folgende Zusammenstellung ergibt die Resultate meiner Versuche.

$HgCl_2$

1 Tropfen 1/4 äq. Lösung T. K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $HgCl_2$	57,3
1 „ 1/1000 n $HgCl_2$	55,7
1 „ 1/400 „ „	50,4
1 „ 1/80 „ „	46,0
1 „ 1/8 „ „	46,1
2 „ 1/4 „ „	45,8
3 „ 1/4 „ „	43,8
5 „ 1/4 „ „	42,7
25 „ 1/4 „ „	50,2
35 „ 1/4 „ „	49,9

Die Lösung bleibt durchsichtig, nur mikroskopische Flocken wurden beobachtet.

$Hg(CN)_2$

1/2 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $Hg(CN)_2$	57,3
1 „ 1/2 n $Hg(CN)_2$	55,9
2 „ 1/2 „ „	53,6
4 „ 1/2 „ „	51,5
6 „ 1/2 „ „	49,8
12 „ 1/2 „ „	46,9
15 „ 1/2 „ „	45,6
25 „ 1/2 „ „	45,7
50 „ 1/2 „ „	44,6 { völlig durchsicht.

KCl

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KCl	58,2
1 „ 1/4 n KCl	55,25
1 „ 1/2 „ „	53,65
5 „ 1/2 „ „	52,4
8 „ 1/2 „ „	53,8
12 „ 1/2 „ „	52,5
16 „ 1/2 „ „	52,6 Flockung

$CaCl_2$

1/2 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $CaCl_2$	58,2
1 „ 1/2 n $CaCl_2$	54,7
5 „ 1/2 „ „	52,4
10 „ 1/2 „ „	53,8
20 „ 1/2 „ „	53,2
30 „ 1/2 „ „	Flockung

$AlCl_3$

1/2 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $AlCl_3$	58,2
1 „ 1/2 n $AlCl_3$	54,7
5 „ 1/2 „ „	55,3
10 „ 1/2 „ „	54,4
20 „ 1/2 „ „	53,6
30 „ 1/2 „ „	Flockung

$CuCl_2$

1/2 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $CuCl_2$	57,8
1 „ 1/10 n $CuCl_2$	59,0
2 „ 1/10 „ „	60,0
5 „ 1/10 „ „	57,6
1 „ 1/2 „ „	60,45
3 „ 1/2 „ „	56,3
5 „ 1/2 „ „	54,9
10 „ 1/2 „ „	54,4
25 „ 1/2 „ „	52,0 Flockung

CdJ_2

1/2 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KJ	57,4
1 „ 1/2000 n CdJ_2	57,0
3 „ 1/2000 „ „	56,5
5 „ 1/2000 „ „	55,85
1 „ 1/200 „ „	50,5
3 „ 1/200 „ „	46,9
1 „ 1/20 „ „	44,85
3 „ 1/20 „ „	44,5
1 „ 1/2 „ „	49,95
2 „ 1/2 „ „	Flockung

$PbCl_2$

1/16 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $PbCl_2$	57,8
2 „ 1/16 n $PbCl_2$	58,7
5 „ 1/16 „ „	57,95
10 „ 1/16 „ „	57,2 undurchsicht.
20 „ 1/16 „ „	56,9 „
50 „ 1/16 „ „	57,1 „

KNO_3

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KNO_3	58,1
1 „ 1/40 n KNO_3	52,45
1 „ 1/20 „ „	49,2
1 „ 1/4 „ „	42,3
1 „ 1/2 „ „	50,55
2 „ 1/2 „ „	50,5
5 „ 1/2 „ „	Flockung

KJ

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. KJ	58,2
1 „ 1/400 n KJ	57,5
1 „ 1/100 „ „	50,4
1 „ 1/20 „ „	43,1
1 „ 1/8 „ „	42,9
1 „ 1/6 „ „	43,8
1 „ 1/4 „ „	50,55
1 „ 1/2 „ „	49,95
2 „ 1/2 „ „	49,95 Flockung

$AgNO_3$

1/2 äq. Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. $AgNO_3$	58,1
1 „ 1/200 n $AgNO_3$	55,2
1 „ 1/100 „ „	53,4
1 „ 1/20 „ „	46,3
3 „ 1/20 „ „	42,7
6 „ 1/20 „ „	43,6
1 „ 1/2 „ „	50,3
4 „ 1/2 „ „	50,0 völlig durchsicht.
6 „ 1/2 „ „	Flockung

K_2SO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. K_2SO_4	58,2	
2 „ $^1/_{20}$n K_2SO_4	62,85	
4 „ $^1/_{20}$ „ „	63,5	
1 „ $^1/_2$ „ „	64,2	
3 „ $^1/_2$ „ „	63,05	
4 „ $^1/_2$ „ „	61,89	

Li_2SO_4

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. Li_2SO_4	58,3	
4 „ $^1/_{20}$n Li_2SO_4	61,8	
1 „ $^1/_{20}$ „ „	64,0	
3 „ $^1/_2$ „ „	63,0	
5 „ $^1/_2$ „ „	60,1	
8 „ $^1/_2$ „ „	54,3	
20 „ $^1/_2$ „ „	52,1	
70 „ $^1/_2$ „ „	50,8	völlig durchsicht.

$ZnSO_4$

$^1/_2$n Lösung 1 Tropfen T.K.-Glas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
1 Tr. $^1/_2$n $ZnSO_4$	63,8	
5 „ $^1/_2$ „ „	58,85	Fällung
6 „ $^1/_2$ „ „	—	klareLösung
7 „ $^1/_2$ „ „	54,3	„
10 „ $^1/_2$ „ „	53,0	
25 „ $^1/_2$ „ „	52,0	völlig durchsicht.

Kalialaun

$^1/_{16}$ mol. Lösung 1 Tropfen T.K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
1 Tr. $^1/_{16}$ mol.	63,4	
3 „ $^1/_{16}$ „	63,1	
10 „ $^1/_{16}$ „	59,8	
20 „ $^1/_{16}$ „	64,2	geringe Fällung
25 „ $^1/_{16}$ „	54,15	klare Lösung

$FeSO_4$

$^1/_2$n Lösung 1 Tropfen T.K.-Glas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. $FeSO_4$	57,8	
1 „ $^1/_{10}$n $FeSO_4$	61,5	
3 „ $^1/_{10}$ „ „	63,0	
1 „ $^1/_2$ „ „	63,7	
3 „ $^1/_2$ „ „	64,1	
10 „ $^1/_2$ „ „	58,9	
20 „ $^1/_2$ „ „	55,3	durchsicht.

$CdSO_4$

$^1/_2$n Lösung 1 Tropfen T.K.-Glas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr. $CdSO_4$	57,8	
1 „ $^1/_2$n $CdSO_4$	63,7	
3 „ $^1/_2$ „ „	65,5	
10 „ $^1/_2$ „ „	61,9	
20 „ $^1/_2$ „ „	55,1	durchsicht.

Wenn wir von der Wirkung der beiden Quecksilbersalze absehen, so ergibt sich das beachtenswerte Resultat, daß die übrigen Kationen keinen oder nur einen sekundären Einfluß auf das Nachtblau ausüben. Man beachte die Zahlen von KCl, $CaCl_2$, $AlCl_3$ und $CuCl_2$[1]), von KJ und CdJ_2, von KNO_3 und $AgNO_3$ sowie von K_2SO_4, Li_2SO_4, $ZnSO_4$, $FeSO_4$ und $CdSO_4$. Der Kurvenverlauf ist so ähnlich, daß man trotz der Abweichungen und Besonderheiten, wie die Fällungsoptima bei Zinksulfat und Alaun, nur an einen sekundären Einfluß der Kationen glauben kann.

[1]) Beim Bleichlorid halte ich eine Ausscheidung des schwer löslichen Salzes für möglich.

Ganz anders verhalten sich aber das Quecksilberchlorid und das Quecksilberzyanid. Namentlich ersteres Salz verändert den Zustand der Farbstofflösung derart, daß man mit Hilfe des Stalagmometers noch 1 Teil $HgCl_2$ in 3000000 Teilen der Farbstofflösung erkennen kann. Daß die geringe „elektrolytische Dissoziation" diesen Unterschied bedingt, halte ich für höchst unwahrscheinlich, schon in Hinsicht auf die nahe Uebereinstimmung der Kurven für KJ und CdJ_2, sowie auf das, was weiter unten und in meiner Arbeit in Pflüger's Archiv **140**, 115 u. f. (1911), über die Wirkung von Säuren auf Bakteriensporen gesagt wurde. Es bleibt nur die Annahme übrig, daß die betreffenden Quecksilbersalze nicht kationisch, sondern anionisch wirken.

d) Die Wirkung von Säuren.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse meiner Untersuchungen.

HJ

1/20 n Lösung 1 Tropfen T. K.-Glas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/200 n	57,1
2 „ 1/200 „	52,55
3 „ 1/200 „	48,8
10 „ 1/200 „	42,7
15 „ 1/200 „	42,8
3 „ 1/20 „	41,95
8 „ 1/20 „	50,2
25 „ 1/20 „	50,0 { völlig durchsicht.
30 „ 1/20 „	Flockung

Phenolsulfosäure

1 Tropfen T. K.-Glas = 0,088 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,2
1 „ 0,067 n	49,4
3 „ 0,067 „	47,0
5 „ 0,067 „	46,05
10 „ 0,067 „	50,5
2 „ 0,5 „	51,2

Bei einem Zusatz von 5 Tropfen 0,5 n Säurelösung erfolgt starke Fällung.

CCl_3COOH

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	58,6
2 „ 1/200 n	53,6
1 „ 1/20 „	49,95
2 „ 1/20 „	48,0
3 „ 1/20 „	47,3
5 „ 1/20 „	46,75
1 „ 1/2 „	50,5 { völlig durchsicht.
2 „ 1/2 „	starke Fällung

HNO_3

1 Tropfen T. K.-Glas 1/4 n Lösung = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	59,1
2 „ 1/20 n	48,2
5 „ 1/20 „	43,9
10 „ 1/20 „	43,1
4 „ 1/4 „	50,5
8 „ 1/4 „	50,7
20 „ 1/4 „	starke Fällung

HCl

1 Tropfen T. K.-Glas 1/2 n Lösung = 0,088 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	58,6
3 „ 1/2 n	56,1
6 „ 1/2 „	55,7
15 „ 1/2 „	55,7 { völlig durchsicht.

Amidoessigsäure

1 Tropfen 1/2 n T. K.-Glas = 0,093 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	58,6
1 „ 1/2 n	59,2
3 „ 1/2 „	60,3
6 „ 1/2 „	60,4
20 „ 1/2 „	61,55 { völlig durchsicht.

Milchsäure

1 Tropfen 1/4 n T. K.-Glas = 0,073 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,2
1 „ 1/4 n	59,0
2 „ 1/4 „	60,1
6 „ 1/4 „	63,0
20 „ 1/4 „	64,6 { völlig durchsicht.

Essigsäure

1 Tropfen 1/2 n T. K.-Glas = 0,083 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	58,6
1 „ 1/2 n	63,1
2 „ 1/2 „	65,5
5 „ 1/2 „	63,1
10 „ 1/2 „	63,1

Chloressigsäure[1])

1 Tropfen 1/2 n T. K.-Glas = 0,077 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	58,6
1 „ 1/2 n	64,0
2 „ 1/2 „	66,7
5 „ 1/2 „	71,05
10 „ 1/2 „	73,0
25 „ 1/2 „	68,9

Jodpropionsäure

1 Tropfen 1/20 n T. K.-Glas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/20 n	58,25
3 „ 1/20 „	60,0
10 „ 1/20 „	64,8
30 „ 1/20 „	71,8

n-Valeriansäure

1 Tropfen 1/4 n T. K.-Glas = 0,044 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/4 n	60,05
2 „ 1/4 „	61,0
5 „ 1/4 „	63,55
15 „ 1/4 „	71,2
30 „ 1/4 „	76,75
50 „ 1/4 „	82,9
10 ccm H_2O + 50 Tr. 1/2 n Val.	66,9[2])

Phenol

1 Tropfen 1/2 n T. K.-Glas = 0,062 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/2 n	62,25
3 „ 1/2 „	65,3
6 „ 1/2 „	68,75
10 „ 1/2 „	71,3
20 „ 1/2 „	70,0
50 „ 1/2 „	70,7
10 ccm H_2O + 10 Tr. 1/2 n Phen.	52,6

[1]) Beachtenswert war die Bildung einer goldenen Oberflächenhaut, also Farbstoffällung in der Oberfläche bei Essigsäure und Chloressigsäure.

[2]) Die Versuche mit Wasser anstatt Farbstofflösung bei Valeriansäure und Phenol sollen zeigen, wie weit bei jenen kapillaraktiven Stoffen bei den Wirkungen auf die Farblösung die Wirkung auf das Wasser in Rechnung zu ziehen ist.

Brenzkatechin

1 Tropfen ½ mol. T. K.-Glas = 0,075 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ mol.	63,2
10 „ ½ „	65,05
25 „ ½ „	67,3

Resorzein

1 Tropfen ½ mol. T. K.-Glas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. ½ mol.	59,2
5 „ ½ „	61,1
10 „ ½ „	65,4

Hydrochinon

1 Tropfen ¼ mol. T. K.-Glas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
4 Tr. ¼ mol.	58,5
10 „ ¼ „	59,1
20 „ ¼ „	59,8

Salizylsäure

(bei 15° gesättigte Lösung)

1 Tropfen 0,22 prozentig T. K.-Glas = 0,078 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr.	62,55
2 „	63,1
5 „	62,8
20 „	54,7
25 „	51,5
35 „	50,7

Eine sichtbare Fällung wurde bei weiterem Zusatz nicht beobachtet.

m-Oxybenzoesäure

(gesätt. Lösung etwa 0,9 prozentig)

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr.	61,5
2 „	62,9
5 „	60,0 {völlig durchsicht.

p-Oxybenzoesäure

(gesätt. Lösung etwa 0,8 prozentig)

1 Tropfen T. K.-Glas = 0,082 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr.	61,2
2 „	60,7
5 „	61,2
15 „	58,7 {völlig durchsicht.

Kakodylsäure

1 Tropfen 5 prozentige Lösung T. K.-Glas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,6
1 „	57,5
5 „	57,7
15 „	57,5

Schwefelsäure

1 Tropfen ½ äq. T. K.-Glas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. ½ äq.	63,6
5 „ ½ „	65,3
10 „ ½ „	61,8
20 „ ½ „	61,35
50 „ ½ „	61,5 {völlig durchsicht.

Bernsteinsäure

1 Tropfen 1/2 äq. T. K.-Glas
= 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	58,6
1 „ 1/2 äq.	60,0
3 „ 1/2 „	63,9
5 „ 1/2 „	64,35
8 „ 1/2 „	64,2
15 „ 1/2 „	64,6

Weinsäure

1 Tropfen 1/2 äq. T. K.-Glas
= 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/2 äq.	61,5
3 „ 1/2 „	62,4
6 „ 1/2 „	63,0
15 „ 1/2 „	63,6

HPO_3

1 Tropfen 1/20 äq. T. K.-Glas
= 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 1/20 n	59,7
3 „ 1/20 „	60,25
4 „ 1/20 „	60,3
5 „ 1/20 „	60,3 { völlig durchsicht.
6 „ 1/20 „	starke Fällung

H_3PO_4

1 Tropfen 1/2 äq. T. K.-Glas
= 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,2
1 „ 1/2 äq.	58,0
5 „ 1/2 „	59,2
20 „ 1/2 „	59,6 { völlig durchsicht.

H_3PO_2

1 Tropfen 1/2 äq. T. K.-Glas
= 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,2
1 „ 1/10 äq.	58,1
10 „ 1/10 „	61,0
5 „ 1/2 „	62,1
20 „ 1/2 „	63,85 { völlig durchsicht.

Tannin

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Glas
= 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr.	56,1
2 „	55,4
5 „	52,8
8 „	51,1
15 „	50,1
25 „	50,1
50 „	50,3

keine sichtbare Fällung.

Vergleicht man zunächst die Kurven von Jodwasserstoff und Salpetersäure mit denjenigen der entsprechenden Kalisalze auf S. 248, so sieht man, daß die Kurven sich fast völlig decken. Wenn auch bei HCl — KCl, H_2SO_4 — K_2SO_4 die Deckung weniger vollkommen ist, so dürften doch sekundäre Abweichungen hier vorliegen, welche mit der Annahme nicht in Widerspruch stehen, daß auch das Wasserstoffion ebensowenig wie die anderen Kationen einen Einfluß auf den physikalischen Zustand der Nachtblaulösung ausübt.

Werden die bekannteren Säuren nach dem Einfluß auf die Oberflächenspannung der Farbstofflösung geordnet, so erhält man für die

einbasischen Säuren für größere Verdünnungen die folgende Reihenfolge: Jodwasserstoff, Trichloressigsäure, Salpetersäure, Phenolsulfosäure, Salzsäure, Amidoessigsäure, Milchsäure, Phenol, Essigsäure, Valeriansäure, Chloressigsäure, Jodpropionsäure.

Die Reihenfolge der mehrbasischen Säuren ist etwa: Orthophosphorsäure, unterphosphorige Säure, Metaphosphorsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Schwefelsäure.

Will man diese Säuren in die Reihe der einbasischen Säuren einreihen, so würde ihr Platz etwa zwischen Milchsäure und Essigsäure liegen.

Ordnet man die Säuren nach dem Flockungsvermögen, so ergibt sich für die einbasischen Säuren fast dieselbe Reihenfolge: Jodwasserstoff, Trichloressigsäure, Phenolsulfosäure, Salpetersäure, Salzsäure usw. Völlig heraus tritt indessen die Metaphosphorsäure, welcher ein noch größeres Flockungsvermögen zukommt als dem Jodwasserstoff. Bemerkenswert ist der plötzliche Eintritt der sichtbaren Flockung bei dieser Säure beim Zusatz des sechsten Tropfens $^1/_{20}$ äq. Säurelösung, und zwar bei einer stalagmometrischen Tropfenzahl weit oberhalb der Tropfenzahl des Wassers. Ebenso ist bemerkenswert das starke Flockungsvermögen der — ätzenden — Trichloressigsäure und die weite Abseitsstellung von der Chloressigsäure. Auch sei besonders hingewiesen darauf, daß das Jodatom in der Jodpropionsäure sich ganz anders verhält als das Jodion der Jodwasserstoffsäure.

Die hier aufgestellten Säurereihen zeigen starke Abweichungen von der Affinitätsreihe der Säuren, und wenn es mir auch höchst fraglich ist, ob in der Affinitätsreihe den starken Säuren: HJ, $HClO_4$, HBr, HNO_3 und HCl der gleiche Wert zukommt[1]), so sind doch die Abweichungen beider Reihen derart, daß man schließen muß (siehe oben S. 260), die elektrolytische Dissoziation sei sicherlich nicht der einzige Faktor, welcher die Wirkung der Säuren auf den Farbstoff bedingt. Wir werden weiter unten, S. 267, 268 und 295, auf diese interessante Säurereihe zurückkommen.

e) Wirkung organischer Kationen.

Nachdem bei den Salzen im allgemeinen kein Einfluß der Kationen feststellbar war, genügten mir hier die folgenden wenigen Versuche:

[1]) Die katalytische Wirkung von Neutralsalzen, wie KJ, KNO_3, KCl, auf die verschiedensten Reaktionsgeschwindigkeiten ist keineswegs einander gleich, sondern es gilt die Haftdruckreihe (vgl. J. Traube, Pflüger's Archiv, l. c.). Ebensowenig aber dürfte der katalytische Einfluß der entsprechenden Säuren etwa auf die Inversionsgeschwindigkeit des Zuckers gleich groß sein.



Antipyrin

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,08 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. 2 prozentig	57,5
20 „ 2 „	58,3

Chininchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 2 prozentig	57,2
5 „ 2 „	54,0

Kokainchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T.K.-Tropfglas = 0,067 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 2 prozentig	57,6
5 „ 2 „	55,5
10 „ 2 „	54,8

Bedenkt man, daß es sich bei den Alkaloidsalzen um die Wirkung des Chlorions (vgl. S. 249) handelt, so zeigt sich, daß auch hier die Kationen, soweit sie die Farbbase nicht etwa flocken, keinen Einfluß auf den physikalischen Zustand der Farbstofflösung ausüben. Hierfür sprechen auch die weiter unten zu besprechenden Versuche mit Salvarsan sowie Kobra.

f) Wirkung indifferenter Stoffe.

Folgende Versuche werden angestellt. Der Prozentgehalt der Nachtblaulösung war wie überall 0,2 Prozent.

Aethylalkohol

1 Tropfen 1/2 n T. K.-Tropfglas = 0,072 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,7
10 „	57,75
25 „	57,95
50 „	59,5
10 ccm H_2O + 10 Tr. Alk.	51,1
10 „ „ + 20 „ „	52,35

Aethylazetat

1 Tropfen 1/2 n T. K.-Tropfglas = 0,052 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,5
3 „	57,0
7 „	57,7

Rohrzucker

1 Tr. 1/2 n T. K.-Glas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	57,5
5 „ 1/2 n	57,55
20 „ 1/2 „	57,95
40 „ 1/2 „	58,0
60 „ 1/2 „	57,95

Die Versuche führen zu dem aus mehr als einem Grunde sehr beachtenswerten Ergebnisse, daß indifferente Stoffe in geringen Mengen keinen oder nahezu keinen Einfluß auf den physikalischen Zustand des gelösten Nachtblaus ausüben.

g) Wirkung saurer Farbstoffe.

Es wurden vorläufig nur Versuche ausgeführt mit einer 0,2 prozentigen Nachtblaulösung, welcher tropfenweise 0,2 prozentige Wollviolettlösung zugesetzt wurde.

1 Tropfen dieser Lösung am T. K.-Tropfglas entsprach 0,080 ccm. Die stalagmometrisch gemessene Tropfenzahl der Wollviolettlösung war 55,55 Tropfen.

Zu 10 ccm Nachtblaulösung	Tropfenzahl
0 Tropfen	58,35
5 "	59,5
10 "	58,5
20 "	60,45
30 "	61,0
60 "	56,4
80 "	50,7 völlig durchsichtig
90 "	starke Flockung

Die Flockung bleibt auch bei weiterem Zusatz (bis 150 Tropfen) bestehen.

Dieser Versuch zeigt, daß man mittels Messung von Oberflächenspannungen die Vorgänge beim Vermischen von Farbstofflösungen weit eingehender untersuchen kann als lediglich nach der Flockungsmethode.

Es sei bemerkt, daß beim vorherigen Kochen der beiden Farbstofflösungen die Flockung erst bei Zusatz von 115 Tropfen Wollviolett eintrat. Diese Tatsache ist biologisch nicht uninteressant.

4. Das System Nachtblau und die Wirkung von Blut- und Protoplasmagiften.

Wenn wir die Reihenfolge der Anionen uns ansehen, welche sich auf Grund der Wirkung der Alkalisalze auf die Oberflächenspannung der Nachtblaulösungen und deren Flockung ergab (vgl. S. 251 und 252), so zeigt sich, daß wir, von geringen Abweichungen abgesehen, die bekannte Reihe der Eiweiß- wie auch Lezithinflockung vor uns haben.

Diejenigen Anionen, welche in verdünntesten Farbstofflösungen ihrer Alkalisalze den physikalischen Zustand der Nachtblaulösungen am meisten ändern, J, CNS und ClO_4, sind nun auch als starke

Blut- und Protoplasmagifte bekannt, es folgen die etwas weniger giftigen Anionen NO_3 und ClO_3, während Br, Cl, SO_4 usw. weniger flockende und weniger giftige Eigenschaften haben. CN ist, wie u. a. aus seiner geringen Wirkung auf Bakterien hervorgeht, im wesentlichen kein Protoplasmagift, sondern ein starkes Atmungsgift, und die schädlichen Wirkungen des Anions F sind bekanntlich auch auf andere Ursachen zurückzuführen.

Daß hier im wesentlichen die Farbstoffgiftigkeit und die Giftwirkung für Körperzellen parallel gehen, folgt insbesondere aus den Arbeiten von Th. Paul und B. Krönig[1]) sowie G. Birstein und A. Reuß über die Wirkung von Salzen und Säuren auf Sporen verschiedener Bazillenarten. So wurde die desinfizierende Kraft des Quecksilberchlorids durch Kaliumsalze vermindert in der Reihenfolge:

$$Cl > Br > SCN > J > CN.$$

Die abtötende Wirkung von Silbersalzen auf Bazillensporen nahm zu in der Reihenfolge:

$$ClO_4 > NO_3,\ ClO_3 > CH_3COO > SO_4,$$

von Kupfersalzen in der Reihenfolge:

$$ClO_3 > NO_3 > Cl > SO_4.$$

Das Quecksilberchlorid ist nach Th. Paul und B. Krönig weit giftiger als das Quecksilberzyanid, und ganz dasselbe fanden wir auf S. 257 in bezug auf die Farbstoffgiftigkeit.

Besonders sei aber hingewiesen auf die Analogie im Verhalten der Säuren.

Nach Th. Paul und B. Krönig, sowie Th. Paul, G. Birstein und A. Reuß würde die Wirkung der Säuren auf Bazillen[2]) die folgende Reihenfolge ergeben:

Trichloressigsäure > Jodwasserstoff > Ueberchlorsäure > Salpetersäure > Bromwasserstoff > Fluorwasserstoff > Chlorsäure > Salzsäure > Oxalsäure > Schwefelsäure > Orthophosphorsäure > Ameisensäure > Essigsäure > Buttersäure.

Vergleicht man hiermit die Reihenfolge der Säuren in bezug auf ihre Wirkung auf Nachtblaulösungen, so ergibt sich eine so weitgehende Uebereinstimmung, daß an der Parallelität der Zustandsänderungen des Zellinhalts der Bakterien und

[1]) Th. Paul und B. Krönig, Zeitschr. f. physik. Chem. **21**, 414 (1896). Th. Paul, G. Birstein und A. Reuß, Biochem. Zeitschr. **29**, 202 (1910). Vgl. insbesondere auch J. Traube, Pflüger's Archiv **140**, 115 (1911).

[2]) Vgl. auch meine Abhandlung Pflüger's Arch., l. c.



der Nachtblaulösungen kein Zweifel bestehen kann. Diese physikalischen Zustandsänderungen (Aggregation und Desaggregation, Hydratation und Dehydratation) sind offenbar ein Maß der Giftigkeit.

Recht interessant ist es auch, hiermit die von Wo. Pauli[1]) aufgestellte Reihenfolge der Säuren zu vergleichen, welche sich aus ihrer Fähigkeit ergibt, in mäßigen Konzentrationen die innere Reibung sowie die Alkoholfällbarkeit von Eiweißlösungen zu beeinflussen. Diese Reihenfolge lautet: Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Monochloressigsäure und Essigsäure.

Nur die Schwefelsäure nimmt einen wesentlich anderen Platz ein, sonst ist aber die Uebereinstimmung mit den Reihen von Th. Paul usw. sowie von mir derart, daß offenbar als Maß der Zustandsänderungen von Kolloiden Viskositätsbestimmungen vielfach in ähnlicher Weise herangezogen werden können, wie Messungen der Oberflächenspannung oder das Studium der Flockungserscheinungen.

Während nun, wie wir sahen, giftige Anionen eine besonders große physikalische Zustandsänderung der Nachtblaulösungen herbeiführten, zeigt sich, daß, mit Ausnahme des Quecksilbers, giftige Kationen keine oder eine höchst unbedeutende Wirkung auf die Nachtblaulösungen ausüben. Dieses folgt zur Evidenz aus der Betrachtung der Tabellen S. 257 u. f. über die Wirkung der Schwermetallsalze sowie S. 265 über die Wirkung giftiger Alkaloidsalze.

Indem wir uns einstweilen damit begnügen, auf diese Beziehungen von Blut- und Protoplasmagiftigkeit sowie Farbstoffgiftigkeit hinzuweisen, soll nach Besprechung einiger anderer kolloider Systeme weiter unten auf die Theorie der Giftwirkung noch näher eingegangen werden.

5. Die Systeme kolloides Platin und Gold sowie Blut und die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds[2]).

In der weiteren Verfolgung von C. F. Schönbein's klassischen Untersuchungen über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch verschiedene Katalysatoren, wie Platin, Blutfermente usw., gelangten G. Bredig und seine Schüler zu dem merkwürdigen und vielbeachteten Ergebnisse, daß die Wirkung kolloider Metalle, wie Platin und Gold,

[1]) Wo. Pauli, Pflüger's Arch. **136**, 491 (1910).

[2]) G. Bredig und R. Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 258 (1899). G. Bredig und K. Ikeda, ebenda **37**, 1 und 323 (1901). G. Senter, ebenda **44**, 257 (1903).



sowie andererseits der Fermente des Blutes auf die Wasserstoffsuperoxydzersetzung durch Blutgifte gehemmt wird. Je stärker das Gift als Blutgift war, um so stärker war im allgemeinen seine Giftwirkung auf die Platinkatalyse usw. Wenngleich G. Bredig verschiedene Hypothesen zur Erklärung dieser eigentümlichen Parallelität zwischen Blutgiftigkeit und Platingiftigkeit erwogen hat, so hat er sich doch für eine bestimmte Hypothese nicht entscheiden können.

Nach meinen Untersuchungen über das Nachtblau kann es nun keinem Zweifel unterliegen, daß die Vergiftung des Platins auf eine physikalische Zustandsänderung des Platins[1]), Aggregierung der Platinteilchen usw. durch giftige Anionen zurückzuführen ist, die sich vermutlich am besten ultramikroskopisch wird verfolgen lassen; ob auch mit Hilfe von Messungen der Oberflächenspannung oder Reibung, wurde einstweilen von mir nicht festgestellt.

G. Bredig hat in einigen Fällen sichtbare Flockungen festgestellt; das Ultramikroskop stand ihm ja damals bei seinen Untersuchungen noch nicht zur Verfügung.

Die Analogie im Verhalten der kationischen Systeme Nachtblau und Platin sowie andererseits des Blutes (vgl. G. Senter) ist nun eine ziemlich weitgehende.

Quecksilberchlorid[2]) und Quecksilberzyanid sind sehr starke Gifte sowohl in bezug auf Nachtblau wie Platin und Blut; in allen drei Fällen erweist sich indessen Quecksilberchlorid als ganz wesentlich giftiger als das Quecksilberzyanid[3]). Ebenso ist Schwefelwasserstoff für alle drei Systeme ein sehr starkes Gift; arsenige Säure ist ein mittelstarkes Nachtblau- wie Platin- und Blutgift; das Kation Strychnin wirkt ebensowenig auf Platin wie die Kationen Chinin und Kokain auf Nachtblau; indifferente Stoffe, wie Aethylalkohol, Aether, Glyzerin usw., wirken in kleinen Mengen weder auf Nachtblau noch auf Platin. Kaliumchlorid und Kaliumnitrat verzögern[4]) die Platinkatalyse, Kaliumsulfat dagegen beschleunigt dieselbe; dementsprechend erniedrigen die ersten beiden Salze die Oberflächenspannung von Nachtblaulösungen, während Kaliumsulfatlösungen dieselbe erhöhen.

---

[1]) Es ist höchst interessant, daß nach Feststellungen von Fräulein Cernovodeaux und V. Henri (Compt. rend. de la Soc. de Biol. 2, 123, 1906) kolloides Silber um so giftiger auf Mikroben wirkt, je feinkörniger es ist.

[2]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 63 und 66 (1901).

[3]) Vgl. auch S. 266 die Giftigkeit gegen Bakterien.

[4]) Vgl. G. Bredig und Müller v. Berneck, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 311.

Nach G. Senter's Versuchen wirkt analog der Wirkung auf Nachtblau bei der Blutkatalyse Salpetersäure stärker verzögernd als Salzsäure und diese stärker als Essigsäure; ebenso wirkt auf beide Systeme Kaliumchlorat nahezu ebenso stark wie Kaliumnitrat und beide Salze stärker verzögernd als Kaliumchlorid.

Die einzige scheinbar größere Ausnahme bildet die Blausäure. Während diese Säure und ihr Kaliumsalz sich als äußerst starke Gifte in bezug auf die Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Platin und Blut erwiesen haben, war das bisher allein untersuchte Kaliumzyanid nicht sehr giftig für Nachtblaulösungen. Indessen die Blausäure ist ja im wesentlichen nur ein Atmungsgift und wirkt daher auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds. Keineswegs aber ist sie ein starkes Gift für Blut und Protoplasma, wie sie sich ja nach Th. Paul und B. Krönig (l. c.) als ein schwaches Bakteriengift erwiesen hat.

Im großen und ganzen ergibt sich somit eine zwar nicht völlige, aber sehr weitgehende Analogie der kationischen Systeme Platin und Gold sowie Nachtblau, wie andererseits eine Analogie dieser Systeme mit dem Blute und dessen fermentativen Bestandteilen; weshalb dies der Fall ist, wird sich weiter unten zeigen.

6. Das System Wollviolett S.

a) Wirkung von Säuren.

Auf S. 244 u. f. dieser Mitteilung wurde bereits die Wirkung von Alkalisalzen auf das anionische System Wollviolett besprochen und S. 266 diejenige von Wollviolett auf Nachtblaulösungen.

Es ergab sich, daß eine Wirkung nicht alkalischer Anionen auf dieses anionische Farbstoffsystem ebensowenig nachweisbar ist, wie eine solche von Kationen auf das kationische Nachtblausystem.

Dieses folgt auch aus der Wirkung der folgenden Säurelösungen auf 0,2 prozentige Wollviolettlösung: Tropfenzahl der reinen Farbstofflösung 54,6 bis 54,8. Wasser = 49,9 Tropfen.

Schwefelsäure		Essigsäure	
Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. 1/2 äq.	55,15	5 Tr. 1/2 n	55,4
10 „ 1/2 „	54,5	10 „ 1/2 „	55,3

Chloressigsäure

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
10 Tr. ½ n	55,2

Trichloressigsäure

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	54,8
10 „ ½ „	54,1
25 „ ½ „	53,6 { völlig durchsicht.

Glykokoll

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	55,4
10 „ ½ „	55,3

Bernsteinsäure

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ äq.	55,2
10 „ ½ „	55,0

Phenol

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	55,9
10 „ ½ „	56,7

b) Wirkung indifferenter Stoffe.

Indifferente Stoffe wirken auf Wollviolettlösungen (0,2 prozentig) in kleineren Mengen ebensowenig verändernd ein wie auf Nachtblau- und Platinlösungen. Die geringe Steigerung der Tropfenzahl bei Essigäther ist auf die eigene Kapillaraktivität dieses Stoffes zurückzuführen.

Rohrzucker

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
10 Tr. ½ n	54,9
20 „ ½ „	55,25

Aethylalkohol

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
10 Tr. 1 n	54,75
20 „ 1 „	54,7

Aethylazetat

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	55,35
10 „ ½ „	55,65
20 „ ½ „	56,4

Chloroform

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. gesätt. Lösung	54,9
10 „ „ „	54,9
30 „ „ „	54,4

c) Wirkung weiterer metallischer Kationen.

Es wurde noch (siehe Tabelle S. 244) die Wirkung folgender Salze festgestellt. Wollviolettlösung 0,2 prozentig.

Tetrāthylammoniumjodid

1 Tropfen ⅕ n T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	54,85
5 „ ⅕ n	59,2
15 „ ⅕ „	60,8
30 „ ⅕ „	61,7

Tetrāthylphosphoniumjodid

1 Tropfen ⅕ n T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	54,85
5 „ ⅕ n	60,4
15 „ ⅕ „	62,0
30 „ ⅕ „	63,0

Chlorkalzium

1 Tropfen 1/2 äq. T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,55
2 „ 1/200 äq.	56,2
5 „ 1/200 „	55,8
1 „ 1/20 „	57,6
4 „ 1/20 „	56,7
7 „ 1/20 „	55,4
10 „ 1/20 „	55,1
2 „ 1/2 „	56,4 feine Suspens.
10 „ 1/2 „	54,6 „
20 „ 1/2 „	54,5 „

Quecksilberchlorid

1 Tropfen 1/4 äq. T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 1/400 äq.	53,65
1 „ 1/40 „	53,75
2 „ 1/4 „	54,0
15 „ 1/4 „	53,75
30 „ 1/4 „	52,8 {keine sichtbare Fällung

Vergleicht man die Werte der Jodide der beiden tetraäthylierten Basen mit den Alkalisalzen auf S. 244, so gelangt man zu dem Ergebnisse, daß die Wirkung der Radikale $N(C_2H_5)_4$ und $P(C_2H_5)_4$ auf den Zustand der Wollviolettlösungen weit erheblicher ist als diejenige der Alkalimetalle. Die Haftdruckreihe[1]) würde hiernach lauten:

$$P(C_2H_5)_4 > N(C_2H_5)_4 > Li > Na > K.$$

Das Kalziumchlorid bewirkt ebenso wie die Salze der meisten Schwermetalle bereits in sehr geringen Konzentrationen Flockungen; ob es sich hier stets um die Bildung unlöslicher Verbindungen nach festen Verhältnissen handelt[2]), möge dahingestellt bleiben. Uns interessiert hier in erster Linie die Tatsache, daß derartige Ionen das anionische Wollviolett stark beeinflussen, nicht aber das kationische Nachtblau.

Besonders interessant ist aber nach dieser Richtung das Verhalten des anscheinend anionisch wirkenden Quecksilberchlorids. Hier sahen wir im Gegensatz zu dem Verhalten aller anderen Metallkationen einen sehr erheblichen Einfluß in bezug auf das Nachtblausystem, und derselbe Gegensatz besteht in bezug auf das Wollviolett, indem das Quecksilbersalz dieses anionische System so gut wie gar nicht beeinflußt. In dem Kapitel über die Wirkung von Heilmitteln wird uns dieses Verhalten des Quecksilberchlorids besonders interessieren.

[1]) Vgl. Pflüger's Arch. 132, 511 (1910).

[2]) Wenn anorganische Kationen bzw. Anionen fällend auf kolloide Anionen bzw. Kationen wirken, so erfolgt eine elektrochemische oder elektrophysikalische Wirkung, aber nicht nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen. Es wäre nun sehr wohl möglich, daß das Gesetz der konstanten Proportionen bereits auch bei Fällung nicht kolloider Kationen und Anionen dann versagt, wenn es sich, wie beispielsweise bei den Alkaloiden und manchen Farbstoffen, um ziemlich große Moleküle handelt.

d) Wirkung freier Basen auf 0,2 prozentige Wollviolettlösungen.

Folgende Versuche wurden ausgeführt:

Kalihydrat

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. ½ n	55,9
5 „ ½ „	57,2
15 „ ½ „	60,0
30 „ ½ „	59,8

Antipyrin[1]

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,08 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,2 prozentig	55,9
1 „ 2 prozentig	56,75
5 „ 2 „	57,05
15 „ 2 „	57,3

Piperazin

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr. ½ n	55,5
5 „ ½ „	55,9
15 „ ½ „	55,95
30 „ ½ „	55,85

Koffein

1 Tropfen 1/16 n T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	54,4
16 „ 1/16 n	53,15[2]

Pyrrol

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,066 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. ¼ n	55,5
4 „ ¼ „	55,5
10 „ ¼ „	55,7
30 „ ¼ „	56,0

Pyridin

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,066 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,45
2 „ ½ n	55,5
5 „ ½ „	55,8
15 „ ½ „	56,6
30 „ ½ „	57,15

Anilin

1 Tropfen ¼ n T. K.-Tropfglas = 0,066 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,45
4 „ ¼ n	56,05
10 „ ¼ „	56,95
30 „ ¼ „	58,35
60 „ ¼ „	59,75

Phenylhydrazin

1 Tropfen ⅛ n T. K.-Tropfglas = 0,070 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
8 Tr. ⅛ n	56,65
20 „ ⅛ „	57,5
60 „ ⅛ „	58,85

[1]) Siehe im vorletzten Abschnitte dieser Monographie auch Urotropin.

[2]) Die Abnahme der Tropfenzahl ist hier im wesentlichen auf die Verdünnung der Farbstofflösung zurückzuführen.

Piperidin

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,060 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,45
2 „ ½ n	57,7
5 „ ½ „	58,6
15 „ ½ „	60,6
30 „ ½ „	62,1

Nikotin

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,066 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,6
1 „ ½ n	57,5
2 „ ½ „	58,05
5 „ ½ „	59,55
15 „ ½ „	61,85
30 „ ½ „	64,15

Metanikotin

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,066 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. ½ n	62,6
5 „ ½ „	65,7
15 „ ½ „	69,6

Coniin

1 Tropfen ⅛ n T. K.-Tropfglas = 0,045 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. ⅛ n	61,1
8 „ ⅛ „	63,95
20 „ ⅛ „	66,5
60 „ ⅛ „	72,2

Triäthylamin

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,040 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. ½ n	56,4
2 „ ½ „	56,8
5 „ ½ „	57,7
15 „ ½ „	61,5
30 „ ½ „	65,6
10 ccm H_2O + 5 Tr.	53,4
10 „ „ + 30 „	64,4

Bruzin

1 Tropfen 0,25 prozentig (alkohol.) T. K.-Tropfglas = 0,036 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. 0,25 prozentig	58,7
20 „ 0,25 „	59,55
30 „ 0,25 „	61,9

Strychnin

1 Tropfen 0,25 prozentig (alkohol.) T. K.-Tropfglas = 0,036 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. 0,25 prozentig	58,7
20 „ 0,25 „	60,8

Ordnen wir die untersuchten organischen Basen nach dem Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wollviolettsystems, so erhalten wir etwa die folgende Reihenfolge:

Koffein, Piperazin, Urotropin (siehe weiter unten), Pyrrol, Pyridin, Antipyrin, Anilin, Phenylhydrazin, Triäthylamin, Piperidin, Nikotin, Metanikotin, Coniin (Bruzin und Strychnin).

Man erkennt, daß diese Reihe im großen und ganzen der Reihe der Blutgiftigkeiten entspricht. Piperazin, Pyridin sowie auch Pyrrol, Antipyrin und Koffein sind relativ ungiftig (vgl. S. Fränkel, Arzneimittelsynthese); die Giftigkeit nimmt alsdann

zu von Pyridin : Anilin : Piperidin und Phenylhydrazin : Nikotin : Coniin. Die einzige erheblichere Ausnahme bildet das wenig giftige Triäthylamin. Diese Ausnahme ist indessen nur eine scheinbare, denn bei der Vergiftung eines Systems durch einen zugesetzten Stoff kommt es in erster Linie darauf an, wie sich der physikalische Zustand des Systems selbst, beispielsweise durch Veränderung der Teilchengröße des Farbstoffs ändert. Die Messung der Oberflächenspannung ist hierfür aber dann kein Maßstab, wenn, wie beim Triäthylamin, der zugesetzte Stoff selbst in sehr hohem Maße die Oberflächenspannung des Wassers ändert; der Tropfen der ½ n Triäthylaminlösung (= 0,040 ccm) ist aber weitaus geringer als derjenige der Anilin-, Phenylhydrazin- oder Piperidinlösung (0,066 bzw. 0,070 bzw. 0,060 ccm). Die letzteren Stoffe bewirken demnach auch eine größere Zustandsänderung der Farbstofflösung als das Triäthylamin, sie haben somit auch eine größere Farbstoffgiftigkeit. Im übrigen soll keineswegs behauptet werden, daß Farbstoffgiftigkeit und Blutgiftigkeit völlig parallel gehen. Das ist sicher nicht der Fall.

e) Wirkung von Alkaloidsalzen auf 0,2 prozentige Wollviolettlösungen.

Auf S. 265 und 269 sahen wir, daß die giftigen Alkaloidkationen, in Form von Salzen den kolloiden Systemen zugesetzt, weder auf Nachtblau- noch auf Platinlösungen wirkten. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse für Wollviolettlösungen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Apomorphinchlorhydrat
1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 2 prozentig	58,85
5 „ 2 „	57,4 {starke Flockung
15 „ 2 „	54,8 {Farbstoff fast völl. geflockt

Arekolinbromhydrat
1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 2 prozentig	59,7
5 „ 2 „	60,5
15 „ 2 „	62,75

Pilokarpinchlorhydrat
1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. 2 prozentig	59,4
3 „ 2 „	61,2
8 „ 2 „	63,6
20 „ 2 „	65,2
40 „ 2 „	66,3

Morphinchlorhydrat
1 Tropfen 1 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	53,7
1 „ 1 prozentig	55,65
3 „ 1 „	56,75
10 „ 1 „	58,6
30 „ 1 „	60,0 {völlig durchsicht.

Strychninnitrat

1 Tropfen 1 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr.	53,7	
2 „ 0,1 proz.	55,4	
5 „ 0,1 „	57,15	
1 „ 1 prozentig	58,75	
2 „ 1 „	59,9	
5 „ 1 „	56,55	beginnende Flockung
10 „ 1 „	48,8	völlige Flockung

Kodeinchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
1 Tr. 2 prozentig	59,7	
5 „ 2 „	63,0	
15 „ 2 „	64,5	völlig durchsicht.

Chininchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
2 Tr. 0,02 proz.	57,45	
5 „ 0,02 „	58,45	
1 „ 0,2 „	60,0	
3 „ 0,2 „	61,7	
1 „ 2 „	62,45	
2 „ 2 „	62,3	feine Suspension
5 „ 2 „	62,3	Suspension
10 „ 2 „	58,4	dicke Flocken

Akonitinchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,070 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,65
1 „ 0,01 prozentig	55,95
2 „ 0,01 „	56,2
10 „ 0,01 „	58,0
20 „ 0,01 „	60,2
2 „ 2 „	70,0
5 „ 2 „	72,0
15 „ 2 „	73,0

Kokainchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,067 ccm

1 Tropfen 0,2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,07 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	55,5
1 „ 0,02 prozentig	56,35
2 „ 0,02 „	56,9
5 „ 0,02 „	59,2
1 „ 0,2 „	60,5
3 „ 0,2 „	63,7
2 „ 2 „	69,35
4 „ 2 „	71,9
10 „ 2 „	71,7
25 „ 2 „	72,0

Cinchonidinchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,077 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
1 Tr. 2 prozentig	62,5	
5 „ 2 „	62,0	feine Suspension

Cinchoninchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,082 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung	Stalagm. Tropfenzahl	
2 Tr.	62,8	
5 „	62,35	feine Suspension
15 „	60,3	dicke Flocken

Atropinsulfat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung		Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr.	0,1 prozentig	56,65
2 „	0,1 „	57,15
1 „	2 „	61,4
2 „	2 „	63,0
5 „	2 „	65,35
15 „	2 „	67,6

Coniinchlorhydrat

1 Tropfen 2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Farbstofflösung		Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr.	2 prozentig	61,75
5 „	2 „	65,6
15 „	2 „	67,9

Die Tabelle zeigt, daß die meisten Alkaloidsalze nicht nur starke Blutgifte, sondern auch starke Wollviolettgifte sind. Die flockenden Eigenschaften der Chinaalkaloide und des Strychnins[1]) zeigen sich auch gegenüber dem Farbstoff. Chinin flockt auch hier am besten. Die giftigen Alkaloide Akonitin und Kokain vergiften das Farbstoffsystem derart, daß man noch etwa 1:3000000 Teile des Alkaloids mit Hilfe der stalagmometrischen Methode feststellen kann. In bezug auf die Farbstoffgiftigkeit folgen auf Akonitin und Kokain Coniin, Atropin und die Chinaalkaloide, welche letztere ja auch für kleine Organismen sehr starke Gifte sind; alsdann schließen sich an Strychnin, Kodein, Pilokarpin und Arekolin. Am ungiftigsten für den Farbstoff ist das ja auch sonst relativ ungiftige Morphin.

Von einer bestimmten Reihe der Blutgiftigkeiten können wir natürlich um so weniger reden, als ja die Alkaloide ihre giftigen Eigenschaften meist lokal entfalten, auch ist aus anderen Gründen eine völlige Parallelität zwischen Blut- und Farbstoffgiftigkeit nicht zu erwarten; immerhin sind Anklänge an diese Parallelität zweifellos vorhanden.

f) Wirkung von Farbstoffen auf 0,2 prozentige Wollviolettlösungen.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

Chrysanilin

1 Tropfen 0,1 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett		Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr.		54,9	
2 „	0,1 prozent.	55,3	
6 „	0,1 „	55,6	
20 „	0,1 „	55,95	völlig durchsicht.

Fuchsin

1 Tropfen 0,1 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett		Stalagm. Tropfenzahl	
0 Tr.		54,9	
4 „	0,1 prozentig	54,8	
20 „	0,1 „	54,3	völlig durchsicht.

[1]) Die gleichfalls flockende Apomorphinlösung war etwas zersetzt.

Methylviolett

1 Tropfen 0,2prozentig T.K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	54,9
1 „ 0,2 prozent.	55,8
4 „ 0,2 „	55,65
10 „ 0,2 „	55,05
30 „ 0,2 „	54,45 { völlig durchsicht.

Nilblau 2 B.

1 Tropfen 0,1prozentig T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,1 prozent.	56,5
10 „ 0,1 „	55,7
25 „ 0,1 „	54,7
40 „ 0,1 „	53,8 { durchscheinend

Kristallviolett

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,1prozentig	54,9
10 „ 0,1 „	55,2

Benzopurpurin

1 Tropfen 1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. 1 prozentig	56,5
20 „ 1 „	57,5

Chrysoidin

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	54,9
4 „ 0,1prozentig	55,35
8 „ 0,1 „	55,7
15 „ 0,1 „	57,3
40 „ 0,1 „	starke Flockung

Nachtblau

1 Tropfen 0,2prozentig T.K.-Tropfglas = 0,075 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
0 Tr.	54,9
2 „ 0,2 prozentig	54,3
10 „ 0,2 „	53,7
20 „ 0,2 „	52,9 { durchscheinend

Bismarckbraun

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,1prozentig	55,8
10 „ 0,1 „	55,5
30 „ 0,1 „	55,3

Rhodamin

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,1prozentig	58,6
10 „ 0,1 „	63,3
30 „ 0,1 „	63,65

Pikrinsäure

1 Tropfen 0,2prozentig T.K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,2prozentig	55,3
10 „ 0,2 „	56,1

Toluidinblau

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,1prozent.	58,2
5 „ 0,1 „	60,4
15 „ 0,1 „	61,6
30 „ 0,1 „	62,05 { völlig durchsicht.

Methylengrün

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl	
2 Tr. 0,1prozent.	60,5	
10 „ 0,1 „	62,4	
30 „ 0,1 „	62,15	durchscheinend
40 „ 0,1 „	Suspension	

Malachitgrün

1 Tropfen 0,1prozentig T.K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl	
2 Tr. 0,1prozent.	56,1	
6 „ 0,1 „	59,7	
15 „ 0,1 „	65,45	
30 „ 0,1 „	66,6	durchscheinend
50 „ 0,1 „	66,45	durchscheinend

Methylenblau

1 Tropfen 0,2prozentig T.K.-Tropfglas = 0,090 ccm

Zu 10 ccm Wollviolett	Stalagm. Tropfenzahl	
2 Tr. 0,2prozentig	61,9	
5 „ 0,2 „	60,8	
10 „ 0,2 „	60,25	
20 „ 0,2 „	60,25	Flockung
30 „ 0,2 „	59,7	starke Flockung

Der Erwartung gemäß war der Zusatz von sauren Farbstoffen, wie Pikrinsäure, Benzopurpurin usw., mit nur sehr geringen Aenderungen der Oberflächenspannung verbunden. Vergleicht man die Aenderungen der Oberflächenspannung mit der Giftigkeit der Farbstoffe, insbesondere für Mikroorganismen[1]), so ist eine gewisse Analogie nicht zu verkennen. Jedenfalls sind Farbstoffe, welche besonders starke Aenderungen der Oberflächenspannung ergeben, wie Toluidinblau, Malachitgrün und Methylenblau, auch starke Gifte für Mikroorganismen, während für Farbstoffe mit geringerer Aenderung der Oberflächenspannung, wie Fuchsin, Chrysoidin, Methylviolett und Bismarckbraun eine geringe oder mittlere Giftigkeit besteht.

Besonders interessant ist es, daß das gut färbende und gegen gewisse Mikroorganismen so wirksame Methylenblau, welches als solches die Oberflächenspannung des Wassers kaum beeinflußt (vgl. S. 239), die größten Tropfenausschläge gibt. Das Methylenblaukation konzentriert sich danach bei Gegenwart der Wollviolettanionen und sicherlich auch zahlreicher anderer Anionen[1]) nach Gibbs' Prinzip an der Oberfläche und ist daher zur Färbung einer zweiten Phase, welche die Oberfläche der ersten Phase berührt, besonders geeignet. Wenn ein der-

[1]) Vgl. S. Fränkel, Die Arzneimittel-Synthese (Berlin 1906), 571 u. f.

artiger Farbstoff, obwohl derselbe das Wollviolett ebenso stark beeinflußt wie manche giftigen Alkaloidzalze, doch für das Blut weniger giftig ist als diese letzteren Salze, so liegt dies offenbar daran, daß beim Vorhandensein weiterer Phasen seine Adsorptionsfähigkeit vielfach größer ist als diejenige mancher Alkaloidsalze, infolgedessen auch seine antiseptische Kraft. Von zwei Stoffen, welche den physikalischen Zustand eines flüssigen kolloiden Systems um gleichviel verändern, ist derjenige der weniger giftige in bezug auf das betreffende System, welcher bei Gegenwart einer zweiten Phase die erste Phase am leichtesten verläßt. Daher kann ein Stoff für das Blut weniger giftig sein, um so giftiger aber für darin schwebende Mikroorganismen (z. B. Methylenblau, Chinin), und ebenso kann das Umgekehrte der Fall sein.

Aus dem Umstande, daß eine Säure, wie Pikrinsäure, den Zustand von Wollviolettlösungen wenig verändert, ist natürlich nicht zu schließen, daß eine solche Farbsäure ungiftig ist. Pikrinsäure wirkt stark antiseptisch, aber nur wegen ihrer Wirkung auf Kationen. Hierfür sprechen die folgenden Versuchsergebnisse:

Pikrinsäure

Zu 10 ccm 0,2 prozentiges Nachtblau	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. 0,2 prozentig	57,5
20 „ 0,2 „	55,85
30 „ 0,2 „	49,5 Flockung

Die Kurve ist fast ganz analog derjenigen der Salizylsäure (vgl. S. 262) und dementsprechend auch die Wirkung.

7. Vergiftung und Entgiftung kolloider Systeme.

Es hat sich gezeigt, daß, wenn ein Farbstoffsystem, wie 0,2 prozentige Nachtblaulösung, durch Zusatz von Quecksilberchlorid vergiftet wird, man durch Zusatz eines Gegengiftes, wie Jodkalium, eine völlige Entgiftung herbeiführen kann. Würde der Zusatz von Quecksilber und Jod in solcher Menge erfolgen, daß sichtbare Fällungen von Quecksilberjodid eintreten, so wäre der Entgiftungsvorgang nicht

[1]) Bemerkenswert erscheint auch in bezug auf die pharmakologische Wirkung des Methylenblau die Wirkung von kleinen Mengen alkalischer Salze, wie Natriumkarbonat, auf Methylenblau nach Prowazek's Versuchen (vgl. S. 303 weiter unten).

weiter auffallend. Bemerkenswert wird derselbe aber dadurch, daß diese Entgiftung auch dann eintritt, wenn die Zusätze in solcher Verdünnung erfolgen, daß die Lösungen dem Auge durchsichtig bleiben, die Fällungen also ultramikroskopisch und mikroskopisch erfolgen.

Setzen wir beispielsweise zu 10 ccm 0,2 prozentiger Nachtblaulösung (Tropfenzahl = 58,2) mittels T.K.-Tropfglas 10 Tropfen 1/40 äq. $HgCl_2$-Lösung, so sinkt die Tropfenzahl auf 45,5. Die folgende Tabelle zeigt nun den Einfluß eines tropfenweisen Zusatzes von 1/20 äq. KJ-Lösung zu 10 ccm Hg-Nachtblau.

Tropfenzahl KJ	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Stalagmom etr. Tropfenzahl	46,2	46,1	48,25	52,05	54,2	54,3	51,05	50,2	49,9

Ein Tropfen 1/40 äq. $HgCl_2$-Lösung wie 1/20 äq. KJ-Lösung entspricht am T.K.-Tropfglas sehr angenähert = 0,09 ccm. Obige Tabelle zeigt nun ein Maximum der Entgiftung des Systems bei Zusatz von 5 bis 6 Tropfen KJ-Lösung, alsdann macht sich der vergiftende Einfluß des überschüssigen Jodkaliums geltend, welcher schließlich zur Tropfenzahl des Wassers = 49,9 führt. Da bei der Wechselwirkung von 10 Tropfen 1/40 äq. $HgCl_2$- und 5 Tropfen 1/20 äq. KJ-Lösung, die sich in völlig durchsichtiger Lösung vollzieht, eine entsprechende Menge KCl frei wird, 5 Tropfen 1/20 äq. KCl als Zusatz zu 10 ccm Nachtblaulösung aber dessen Tropfenzahl von 58,2 auf 55,2 herabdrücken, so ist es verständlich, weshalb die Entgiftung keine vollständige ist.

Aus diesen Versuchen folgt, daß die Entgiftung eines kolloiden Systems, beispielsweise auch des Blutes, nicht erst in dem Augenblick beginnt, wo das Gift in okular sichtbaren Aggregaten gefällt wird, sondern eine Entgiftung findet bereits statt bei ultramikroskopischer und mikroskopischer Aggregierung bzw. Ausscheidung des Giftes.

Ganz ebenso kann man Wollviolettlösungen, welche durch Alkaloidsalze vergiftet wurden, durch Tannin in völlig durchsichtiger Lösung wieder entgiften.

Die folgende Tabelle möge den Vorgang erläutern.

	Tropfenzahl
10 ccm 0,2 prozentiges Wollviolett	55,65
dazu 1 Tropfen = 0,075 ccm 2 prozentiges Kokainchlorhydrat	64,8
„ 1 „ = 0,09 ccm 0,4 prozentiges Tannin	63,7
„ 2 „ = 0,09 „ 0,4 „ „	63,2
„ 5 „ = 0,09 „ 0,4 „ „	61,9
„ 10 „ = 0,09 „ 0,4 „ „	60,6
Dazu noch weitere 5 Tropfen 2 prozentiges Tannin . . .	58,2
+ weitere 15 Tropfen 2 prozentiges Tannin	55,4

10 ccm Wollviolett	55,65
zugesetzt 1 Tropfen = 0,09 ccm 1/100 proz. Akonitinchlorhydrat	55,95
„ 2 „ = 0,09 „ 1/100 „ „	56,2
„ 4 „ = 0,09 „ 1/100 „ „	56,65
„ 10 „ = 0,09 „ 1/100 „ „	58,0
„ 20 „ = 0,09 „ 1/100 „ „	60,2
zugesetzt zu dieser Lösung:	
2 Tropfen 1/100 prozentiges Tannin	59,9
5 „ 1/100 „ „	59,55
20 „ 1/100 „ „	58,4
40 „ 1/100 „ „	56,95
70 „ 1/100 „ „	56,0

In dieses Kapitel der Entgiftungserscheinungen gehört auch die von G. Bredig (l. c.) beobachtete allmähliche Erholung seines Platinsystems bei Zusatz von Blausäure. Wie die Blausäure, so zersetzen sich auch allmählich kleine $HgCl_2$-Mengen, und so beobachtete ich, daß zwar beim Zusatz von 1 Tropfen 1/400 äq. $HgCl_2$ zu 10 ccm 0,2 prozentiges Nachtblau die Tropfenzahl von 57,5 auf 50,3 abnahm, aber bereits nach 24 Stunden wieder auf 57,2 gestiegen war. 1 Tropfen 1/40 äq. $HgCl_2$ verminderte die Tropfenzahl auf 46,5; nach 2 Tagen war die Tropfenzahl 50,2 und nach 4 Tagen bereits 51,9.

Biologisch besonders bemerkenswert ist die hierher gehörige und durch meine Beobachtungen aufgeklärte, von S. Hata[1]) festgestellte Erholung von Fermentlösungen (Trypsin, Pepsin), welche in verdünnter Lösung mittels Quecksilberchlorid vergiftet und mittels Schwefelkalium wieder entgiftet werden.

Aus den Untersuchungen von J. Loeb u. a. folgt, daß verschiedene Kationen, wie Ca, K usw., und ebenso verschiedene Anionen, wie SO_4, J usw., biologisch eine ganz entgegengesetzte Wirkung aus-

[1]) S. Hata, Biochem. Zeitschr. 17, 156 (1909).

üben können. Auf die möglichen physikalisch-chemischen Ursachen bin ich schon an anderer Stelle[1]) eingegangen. Hier sei darauf hingewiesen, daß häufig derartige Ionen, beispielsweise SO_4 und J, kolloide Systeme in entgegengesetzter Richtung ändern (vgl. S. 248, 249 und 269). Die konträre biologische Wirkung wird auch aus diesem Grunde vielfach verständlich, und es wird begreiflich, daß man beispielsweise die Systemänderung von Nachtblaulösungen durch Kaliumsulfat vermittels Kaliumjodid usw. wieder rückgängig machen kann. Als besonders interessant sei die Wirkung von Trichloressigsäure auf mittels Phenol vergiftete 0,2 prozentige Nachtblaulösungen hier wiedergegeben. Nach S. 261 vermindert Phenol die Oberflächenspannung von Nachtblaulösungen, während Trichloressigsäure dieselbe vergrößert (vgl. S. 260).

10 ccm Nachtblau + 10 Tropfen T. K.-Tropfglas ½ n ergab eine Tropfenzahl von 69,3.

				Stalagm. Tropfenzahl
dazu 1	Tropfen	1/20 n	Trichloressigsäure	69,75
„ 2	„	1/20 „	„	69,3
„ 4	„	1/20 „	„	68,2
„ 6	„	1/20 „	„	52,95
„ 10	„	1/20 „	„	es erfolgt starke Flockung.

Trichloressigsäure ist gleichsam ein Gegengift gegen die Phenolvergiftung des Nachtblaus. Bemerkenswert namentlich auch vom Standpunkte der Immunitätslehre aus ist der plötzliche Abfall der Kurve sowie die durch wiederholte Versuche festgestellte Erhöhung der Tropfenzahl beim Zusatz des ersten Tropfens des „Antitoxins".

8. Ueber Kapillaranalyse[2]).

Die Bestimmung von Kapillaritätskonstanten einfacher wässeriger Lösungen kann man zwar, wie ich gezeigt habe, in vortrefflicher Weise verwerten für Feststellungen der Konzentration, Löslichkeit, Teilungs- und Adsorptionskoeffizienten, sofern es sich um die Lösung kapillaraktiver Stoffe (Stoffe mit geringem Haftdruck), wie Aether, Ester, primäre Alkohole, Fettsäuren usw., handelt; bei den kapillarinaktiven Stoffen, also namentlich den guten Elektrolyten, ist die Methode indessen zu wenig empfindlich.

In gewissen kolloiden Systemen, namentlich den genannten Farbstoffsystemen, hat man nun einen Aktivator, welcher es ermöglicht,

---

[1]) J. Traube, Pflüger's Arch. **132**, 519 (1910).

[2]) Ich verweise auch auf das von mir geschriebene Kapitel: Ueber Kapillaranalyse im letzten Band von Abderhalden's Handb. d. Biochem., Arbeitsmethoden, sowie auf Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **44**, 556 (1911).

gerade für zahlreiche dieser unter gewöhnlichen Umständen inaktiven Stoffe eine kapillare Aktivität herbeizuführen, welche beispielsweise gestattet, mit Hilfe des Systems Nachtblau noch 1:400000 Teilen J-, CNS-, ClO_4-Ionen oder 1:3000000 Teilen Quecksilber in Quecksilberchlorid[1]) nachzuweisen; ebenso mit Hilfe des Systems Wollviolett 1:3000000 Teilen Kokain, Akonitin usw. Auch titrimetrisch lassen sich diese geringen Mengen feststellen (vgl. S. 281 und 282). Besonders wichtig ist, daß die Gegenwart indifferenter Stoffe sowie zahlreicher anderer nicht oder weniger giftiger Stoffe hierbei nicht stört; so wird beispielsweise die quantitative Feststellung von Jodionen nur wenig beeinträchtigt durch die Gegenwart geringer Mengen von Cl oder auch Br oder nicht als Jodion vorhandenen Jods. Man kann, namentlich wenn man die Wirkung eines Stoffes auf mehrere kolloide Systeme untersucht, entscheiden, wie giftig ein Stoff ist, man kann prüfen, welcher Art die wirksamen Bestandteile eines Arzneimittels sind, ob kationischer oder anionischer Art (siehe weiter unten, vorletztes Kapitel). Bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln wird die Methode wertvolle Dienste leisten können, indem beispielsweise die geringsten Mengen Milch mit Nachtblau wie Wollviolett erhebliche Ausschläge geben; dasselbe gilt für physiologische und pathologische Untersuchungen von Blut, Urin usw., für technische Untersuchung von Farbstoffen, indem es beispielsweise in irgendeinem Farbstoffgemisch häufig in einfachster Weise möglich sein wird, auszusagen, ob basische oder saure Farbstoffe zugegen sind.

Endlich ist diese Methode, wie die Messungen der Kapillarität überhaupt, besonders wichtig für die Bestimmung von Teilungs- und Adsorptionskoeffizienten. Bei wässerigen Lösungen von kapillaraktiven Stoffen, wie Aether, Ester usw., kann man diese wichtigen Koeffizienten einfach in der Weise bestimmen, daß man mit Hilfe zweier Kapillaritätsmessungen der wässerigen Phase vor und nach eingetretenem Gleichgewicht die Konzentrationen bestimmt; für Lösungen vieler kapillaraktiven Stoffe, wie giftige Salze usw., verfährt man ebenso, indem man die Konzentrationsbestimmungen mit Hilfe der Farbstoffsysteme ausführt. Will man beispielsweise die Adsorption von KJ, KCNS oder eines Alkaloidsalzes an Kaolin oder Kohle bestimmen, so stellt man die Konzentration nach dem Schütteln fest,

---

[1]) Andere Kationen sind mit Hilfe des Nachtblausystems nicht nachweisbar. Die Abhandlung Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **44**, 556, enthält in dieser Beziehung irrtümliche Behauptungen.



indem die klare Lösung in kleiner Menge einem gegebenen Quantum des Farbstoffsystems zugesetzt wird.

Es soll hier nochmals ausgesprochen werden, daß die Kapillaritätskonstante in der analytischen Chemie noch lange nicht die Würdigung gefunden hat, welche derselben zukommt. Ueber ihre Verwertung zur Diagnose von Krankheiten siehe Kapitel Kapillaranalyse, E. Abderhalten's Biochem. Handbuch.

9. Das System Lezithin.

Es wurden einige weitere kolloide Systeme in den Kreis der Betrachtungen gezogen, wesentlich um zu sehen, ob im allgemeinen Messungen der Oberflächenspannungen die Systemänderungen innerhalb der Systeme bei Zusatz dritter Stoffe anzeigen, vor allem um zu prüfen, wie weit die Aenderung des physikalischen Zustandes der verschiedenen Systeme bei solchen Zusätzen einander parallel geht. Die Lezithinemulsion mußte insofern besonders interessieren, als Lezithin ein wichtiger Bestandteil des Blutes ist, andererseits die Flockungserscheinungen des Lezithins vielfach erfolgreich untersucht worden sind[1]). Konnte man, wie dies in der Tat der Fall ist, durch stalagmometrische Messungen bereits die Vorgänge verfolgen, welche vor Eintritt der sichtbaren Flockung in der Lezithinemulsion erfolgten, so eröffneten sich möglicherweise hierbei Aussichten für eine spätere Verbesserung der sogenannten Porges'schen Reaktion zur Diagnose von Krankheiten.

Zu den Versuchen wurde eine Lezithinemulsion benutzt von 1 Teil Lezithin (Firma Merck) in 2,5 ccm Methylalkohol + 100 ccm Wasser. Es zeigte sich, daß die Tropfenzahl einer solchen Emulsion infolge der verschiedenen Größe der Lezithinkügelchen bei verschiedenen Herstellungen oder an verschiedenen Tagen sehr schwanken kann. Es wurden Tropfenzahlen beobachtet von 54,8 bis 62,0 Tropfen (Wasser 49,9 Tropfen).

In Ergänzung der zahlreichen Versuche von O. Porges und E Neubauer über Flockungen von Lezithinemulsionen durch anorganische Salze sowie Zusatz von Nichtelektrolyten wurden nur die folgenden wenigen Messungen ausgeführt. Tropfenzahl der Lezithinlösung = 57,7.

---

[1]) Vgl. u. a. O. Porges und E. Neubauer, Biochem. Zeitschr. 7, 152 (1908).

Kaliumchlorid

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	55,3
10 „ ½ „	54,2

Die Emulsion wurde milchiger.

Kaliumjodid

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	54,4
10 „ ½ „	54,0

Kaliumzyanid

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,065 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	63,1
10 „ ½ „	63,65

Emulsion klärt sich.

Kaliumhydroxyd

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
2 Tr. ½ n	64,3
10 „ ½ „	65,1

Emulsion klärt sich.

Kalziumchlorid

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,085 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. ½ äq.	61,2
2 „ ½ „	58,8
6 „ ½ „	56,0
25 „ ½ „	55,3

stark milchig.

Quecksilberchlorid

1 Tropfen ¼ äq. T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
1 Tr. ¼ äq.	58,2
5 „ ¼ „	61,8
10 „ ¼ „	starke Flockung

Aethylazetat

1 Tropfen ½ n T. K.-Tropfglas = 0,052 ccm

Zu 10 ccm Lezithin	Stalagm. Tropfenzahl
5 Tr. ½ n	58,25

Bei den hier untersuchten Verdünnungen läßt sich für die Anionen Cl und J kein wesentlicher Unterschied feststellen, während für größere Konzentrationen sich nach O. Porges und E. Neubauer auch für die Anionen die bekannte Flockungsreihe ergibt (J, CNS < . . . Cl), KCN wirkt wie KOH klärend. Diesem Klärungsvorgang entspricht eine erhebliche Oberflächenspannungserniedrigung. Nichtleiter haben auch nach O. Porges und E. Neubauer keinen Einfluß[1]), während Schwermetallsalze im allgemeinen flockend wirken. Eine Ausnahme

[1]) Nach vorläufigen Versuchen scheint es indessen, daß gesättigte Chloroformlösung die Oberflächenspannung von Lezithinlösung verringert, was in bezug auf die Theorie der Chloroformnarkose von Bedeutung wäre.

bildet bei O. Porges und E. Neubauer das Quecksilberchlorid, während bei den von mir untersuchten Verdünnungen eine Flockung beobachtet wurde.

Eingehender wurde von mir die Wirkung von Basen und Alkaloidsalzen untersucht und im Anschluß daran das Schlangengift Kobra, welches ich der Güte des Herrn Professor H. Calmette verdankte. Folgendes sind die Ergebnisse:

1 prozentige Lezithinlösung = 55,4 Tropfen.

	Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm Lezithin + 5 Tr. 1/2 n Pyridin . . .	53,6
10 „ „ +10 „ 1/4 „ Anilin . . .	54,0
10 „ „ +40 „ 1/16 „ Koffein . .	54,7
10 „ „ +10 „ 1/4 „ Pyrrol . . .	54,6
10 „ „ + 5 „ 1/2 „ Piperazin . .	55,9
10 „ „ +20 „ 1/8 „ Phenylhydrazin	56,3
10 „ „ + 5 „ 1/2 „ Piperidin . .	57,9
10 „ „ + 5 „ 1/2 „ Triäthylamin .	58,0
10 „ „ + 5 „ 1/2 „ Nikotin . .	59,6
10 „ „ + 5 „ 1/2 „ Metanikotin .	61,8
10 „ „ +20 „ 1/8 „ Coniin . . .	64,05

1 prozentige Lezithinlösung = 61,2 Tropfen.

	Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm Lezithin + 5 Tr. 2 proz. Apomorphinchlorhydrat	53,2
10 „ „ +15 „ 2 „ „	52,95
10 „ „ + 5 „ 2 „ Arekolinbromhydrat .	56,2
10 „ „ +15 „ 2 „ „ .	55,2
10 „ „ + 5 „ 2 „ Cinchoninchlorhydrat .	60,0
10 „ „ + 5 „ 2 „ Akonitinchlorhydrat .	65,4
10 „ „ +10 „ 2 „ „ .	66,1

1 prozentige Lezithinlösung = 58,65 Tropfen.

	Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm Lezithin + 5 Tr. 2 proz. Kodeinchlorhydrat . .	61,35	
10 „ „ +10 „ 2 „ „ . .	62,3	
10 „ „ + 5 „ 2 „ Coniinchlorhydrat . .	58,55	
10 „ „ +15 „ 2 „ „ . .	61,9	
10 „ „ + 2 „ 2 „ Cinchonidinchlorhydrat	—	vollständige Flockung
10 „ „ + 5 „ 2 „ „	61,2	Emulgierung der Flocken
10 „ „ +15 „ 2 „ „	60,7	Emulgierung der Flocken
10 „ „ +10 „ 1 „ Strychninnitrat . . .	63,8	starke Flockung
10 „ „ +30 „ 1 „ „	59,0	Emulgierung der Flocken
10 „ „ + 2 „ 1 „ Chininchlorhydrat . .	65,2	starke Flockung
10 „ „ + 5 „ 1 „ „ . .	62,3	Emulgierung der Flocken

1 prozentige Lezithinlösung = 54,85 Tropfen.

				Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm Lezithin	+ 1 Tr.	2 proz.	Chininchlorhydrat .	starke Flockung
10 „ „	+ 2 „	2 „	Pilokarpinchlorhydrat	54,8
10 „ „	+ 6 „	2 „	„	54,25
10 „ „	+ 5 „	2 „	Atropinsulfat . . .	62,65
10 „ „	+10 „	1 „	Morphinchlorhydrat .	53,6
10 „ „	+ 5 „	2 „	Kokainchlorhydrat .	64,0
10 „ „	+ 1 „	2 „	Kobragift[1] . . .	57,35 { stark milchig
10 „ „	+ 2 „	2 „	„ . . .	64,8 { stark milchig
10 „ „	+ 3 „	2 „	„ . . .	starke Flockung

Die Wirkung der freien Basen auf Lezithin entspricht fast derselben Reihenfolge wie auf Wollviolett (vgl. S. 274). Nur das Anilin, welches in etwas größerer Menge stark flockend wirkt, hat einen wesentlich anderen Platz; vermutlich wird es von Lezithin stark adsorbiert.

Auch für die Alkaloidsalze ergibt sich, von wenigen Abweichungen abgesehen, dieselbe Reihenfolge für die Systeme Lezithin und Wollviolett (vgl. S. 275 u. f.), sowohl in bezug auf das Flockungsvermögen wie die Oberflächenspannungen. Chinin flockt beide Systeme am besten, dann folgen Cinchonin und Cinchonidin sowie Strychnin. In der Reihe der Oberflächenspannungserniedrigungen steht auch hier obenan Kokain und Akonitin, es folgen Atropin, Strychnin, Kodein, Coniin, die Chinaalkaloide, Pilokarpin und schließlich wie beim Wollviolett Arekolin, Apomorphin und Morphin. Geringe Verschiebungen sind ja sicherlich vorhanden, aber im großen und ganzen ist die Parallelität unverkennbar.

Interessant ist mit Rücksicht auf die von J. Kyes u. a. untersuchte Wirkung von Lezithin auf Kobra die hier festgestellte stark flockende Wirkung, im Gegensatz übrigens zu Wollviolett (und Nachtblau), wo 15 (bzw. 10) Tropfen 2 prozentiges Kobra in 10 ccm der Farbstofflösungen keine Flockungen hervorbrachten. Jedenfalls handelt es sich bei der Wirkung von Kobra auf Lezithin um physikalische Vorgänge nach unbestimmten Verhältnissen und nicht um chemische Verbindungen nach festen stöchiometrischen Verhältnissen.

[1]) 1 Tropfen am T. K.-Tropfglase entsprach = 0,090 ccm. Für die Basen- und Alkaloidlösungen siehe die Tropfengröße am T. K.-Tropfglase S. 273 u. 274 sowie 275 u. f.

10. Das System Seife.

Die Versuche mit einer 0,1 prozentigen Seifenemulsion (sapo medicinalis) wurden mit Hilfe eines kleineren Stalagmometers ausgeführt, welches bei 15° für Wasser = 17,5 Tropfen ergab.

Es wurden, abgesehen von einigen Schwermetallsalzlösungen sowie einem Versuch mit Aethylazetatlösungen, lediglich Zusätze von Basen und Alkaloidsalzen geprüft. Das Ergebnis war das folgende:

Seifenemulsion 1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,06 ccm.
Stalagmometrische Tropfenzahl = 30 Tropfen.

5 ccm	Seife	+ 4 Tr.	1/16 n	Koffein	29,0 Tr.,	nicht	geklärt
5 „	„	+ 2 „	1/4 „	Anilin	30,0 „	„	„
5 „	„	+ 4 „	1/4 „	„	30,0 „	„	„
5 „	„	+ 1 „	1/8 „	Pyridin	30,2 „	„	„
5 „	„	+ 2 „	1/8 „	„	29,6 „	„	„
5 „	„	+ 2 „	1/4 „	Pyrrol	30,5 „	„	„
5 „	„	+ 4 „	1/4 „	„	31,2 „	„	„
5 „	„	+ 1 „	1/2 „	Piperazin . . .	38,5 „	völlig	klar
5 „	„	+ 1 „	1/8 „	Triäthylamin . .	37,5 „	„	„
5 „	„	+ 1 „	1/8 „	Piperidin . . .	38,2 „	„	„
5 „	„	+ 2 „	1/2 „	„ . . .	39,0 „	„	„
5 „	„	+ 1 „	1/2 „	Nikotin	39,7 „	„	„
5 „	„	+ 1 „	1/8 „	Coniin	39,3 „	„	„

Seifenemulsion = etwa 33 Tropfen.

5 ccm	Seife	+ 1 Tr.	2 prozentiges	Chininchlorhydrat . . .	28,5 Tr.
5 „	„	+ 2 „	2 „	„ . . .	25,6 „
5 „	„	+ 5 „	2 „	„ . . .	25,0 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Pilokarpinchlorhydrat . .	28,2 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Arekolinbromhydrat . .	32,5 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Coniinchlorhydrat . . .	33,7 „
5 „	„	+ 2 „	1 „	Strychninnitrat	33,5 „
5 „	„	+ 2 „	1 „	Morphinchlorhydrat . .	34,0 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Kodeinchlorhydrat . . .	34,6 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Kokainchlorhydrat . . .	36,2 „
5 „	„	+ 2 „	2 „	„ . . .	36,4 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Atropinsulfat	37,9 „
5 „	„	+ 1 „	2 „	Akonitinchlorhydrat . .	37,0 „
5 „	„	+ 2 „	2 „	„ . .	37,6 „

Seifenemulsion = etwa 30 Tropfen.

5 ccm	Seife	+ 1 Tr.	1/2 n Aethylazetat . . .	25,6 Tr.,	nicht geklärt
5 „	„	+ 2 „	1/2 „ „ . . .	24,2 „	„ „
5 „	„	+ 4 „	1/2 „ „ . . .	23,8 „	„ „
5 „	„	+ 1 „	1/500 äq. Quecksilberchlorid	26,5 „	
5 „	„	+ 2 „	1/500 „ „	24,4 „	
5 „	„	+ 1 „	1/100 „ „	22,3 „	
5 „	„	+ 2 „	1/100 „ „	21,3 „	
5 „	„	+ 1 „	1/10 „ „	22,3 „	
5 „	„	+ 1 „	1/4 „ „	25,0 „	große Reibung
5 „	„	+ 1 „	1/10 n Zinksulfat	22,1 „	„ „
5 „	„	+ 2 „	1/10 „ „	22,5 „	„ „
5 „	„	+ 1 „	1 n Aethylalkohol . . .	30,0 „	nicht geklärt
5 „	„	+ 5 „	1 „ „ . . .	29,6 „	„ „
5 „	„	+ 5 „	gesätt. Chloroformlösung .	29,6 „	„ „

Die Reihenfolge der freien Basen auf die Seifenemulsion ist annähernd dieselbe wie für Lezithinemulsion. Eine erhebliche Ausnahme bildet indessen das Piperazin, dessen Wirkung auf die Oberflächenspannung offenbar mit seiner klärenden Wirkung zusammenhängt. Dieser Zusammenhang von Oberflächenspannung und Klärung der Emulsion (siehe die Wirkung der Basen, ebenso S. 286 die Wirkung von Kalihydrat und Zyankalium auf Lezithin) ist überhaupt sehr beachtenswert. Man erkennt hieraus die Richtigkeit meiner Bemerkunge S. 256, wonach die Verkleinerung emulgierter Partikeln vielfach eine Verringerung der Oberflächenspannung zur Folge hat.

In bezug auf die Reihe der Alkaloidsalzwirkungen ist zwar auch hier eine gewisse Parallelität unverkennbar — auch hier wirken Akonitin, Kokain und Atropin am stärksten — indessen es bestehen auch erhebliche Abweichungen; siehe in dieser Beziehung besonders das Chinin.

Von den Nichtleitern hat Aethylazetat einen Einfluß, indessen dieser Stoff wirkt in der untersuchten Konzentration nicht klärend auf die Emulsion wie verschiedene der untersuchten Basen. Man ersieht ferner aus der Tabelle die große Wirkung von Schwermetallen.

11. Die Systeme Galle, Milch, Pankreas und Magensaft.

Auf das Zehnfache mit Wasser verdünnte Schweinegalle ergab in dem im vorigen Abschnitte erwähnten kleineren Stalagmometer (Wasser = 17,5 Tropfen) die Tropfenzahl 26,0. Wegen der geringen Ober-

flächenspannung der Gallenlösungen wurde vermutet, daß Basen, wie Piperidin, Piperazin usw., oder Alkaloidsalze, wie diejenigen des Akonitins, Kokains usw., erhebliche Tropfenausschläge geben würden. Es zeigte sich indessen, daß die Tropfenzahl sich höchstens um Bruchteile eines Tropfens änderte. Dagegen verliefen die Flockungserscheinungen analog denen anderer Systeme. Bei Zusatz von 2 Tropfen 2 prozentiger Chininchlorhydratlösung trat eine Flockung ein und nicht viel schlechter flockte Strychninnitrat. Bei Zusatz von 3 Tropfen 0,1 n Metallsalzlösungen ($ZnSO_4$, $CuCl_2$, CdJ_2, $HgCl_2$ und $CaCl_2$) zu 10 ccm der Gallenlösung ordneten sich nach dem Grade der Flockung die Metallkationen in der Reihenfolge: $Zn > Cu$, $Cd > Hg > Ca$. Zink flockte am stärksten. Die $CaCl_2$-Gallenlösung war klar.

Vollmilch verhält sich in bezug auf die geringe Oberflächenspannung wie Galle, aber weder verdünnte Lösungen von Quecksilberchlorid noch Kokainchlorhydrat brachten meßbare Tropfenausschläge hervor. Auch Molke verhielt sich nicht anders wie Vollmilch. Obige Verbindungen sowie Zinksulfatlösungen ergaben keine meßbaren Ausschläge. Zn zeigte aber auch hier wie bei Galle usw. im Gegensatz zu Hg ein vorzügliches Flockungsvermögen.

Interessant und vielleicht analytisch verwertbar sind demgegenüber die erheblichen Tropfenausschläge, welche 0,2 prozentiges Nachtblau und namentlich Wollviolett mit auf das 20 fache verdünnter Vollmilch ergaben. 1 Tropfen $^1/_{20}$ Milch T. K.-Tropfglas = 0,074 ccm (Wasser = 49,9 Tropfen).

	Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm Nachtblau	58,5
10 „ „ + 2 Tr. $^1/_{20}$ Milch	61,5
10 „ „ + 5 „ $^1/_{20}$ „	65,8
10 „ „ +20 „ $^1/_{20}$ „	63,9
10 „ Wollviolett	54,9
10 „ „ + 2 Tr. $^1/_{20}$ Milch	64,0
10 „ „ + 5 „ $^1/_{20}$ „	68,05
10 „ „ +20 „ $^1/_{20}$ „	71,35
10 „ „ +50 „ $^1/_{20}$ „	72,85

Menschlicher Magensaft[1]) (1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,075 ccm) zeigte weder mit Quecksilberchlorid noch mit Kokainchlorhydrat eine Aenderung der Tropfengröße und ebensowenig auf das 100 fache verdünnter Menschenpankreas[2]) bei Zusatz von Quecksilberchlorid.

---

1) Ich verdanke denselben der Güte des Herrn Prof. A. Bickel, Berlin.
2) Denselben verdanke ich der Güte des Herrn Dr. J. Wohlgemuth, Berlin.

12. Das System Kaolin.

Die Versuche wurden sämtlich mit Hilfe einer 0,4 prozentigen wässerigen Kaolinaufschwemmung ausgeführt. Oberflächenspannungsdifferenzen waren bei diesem zweiphasigen System nicht zu erwarten, daher beschränkte ich mich zum Nachweis der Systemänderungen auf Messungen der Geschwindigkeit der Flockung.

Die Wirkung von Alkaloidsalzen ergibt folgende Tabelle. 10 ccm Kaolinsuspension wurde mit 3 Tropfen einer 2 prozentigen Alkaloidsalzlösung versetzt.

	Nach 3 Minuten	Nach 1 Stunde	Nach 6 Stunden	Nach 20 Stunden
Chininchlorhydrat . . .	+++	++++	++++	++++
Cinchonidinchlorhydrat . .	++	+++	++++	++++
Cinchoninchlorhydrat . .	++	+++	++++	++++
Strychninnitrat	—	+	++	++++
Pilokarpinchlorhydrat . .	—	—	+	++
Kodeinchlorhydrat . . .	—	—	—	+
Arekolinbromhydrat . . .	—	—	—	+
Akonitinchlorhydrat . . .	—	—	—	+
Coniinchlorhydrat . . .	—	—	—	+
Morphinchlorhydrat . . .	—	—	—	+
Kokainchlorhydrat . . .	—	—	—	+
Atropinsulfat	—	—	—	+
Kontrollösung ohne Alkaloide	—	—	—	+

++++ bedeutetet völlige Klärung
+++ „ etwa $^3/_4$ Klärung
++ „ „ $^1/_2$ „
— „ keine Klärung.

Wir erhalten dieselbe Reihenfolge der Flockungen für Kaolin wie für Wollviolett, Lezithin und Galle, und zwar Chinin, Cinchonin und Cinchonidin, alsdann Strychnin und ein wenig das Pilokarpin; die übrigen Alkaloide haben keine flockenden Eigenschaften.

Die Prüfung der freien Basen (Piperazin, Pyrrol, Pyridin, Anilin, Piperidin, Nikotin, Metanikotin, Coniin, Triäthylamin und Kalihydrat je 5 Tropfen $^1/_2$ n bzw. 10 Tropfen $^1/_4$ n auf 5 ccm 0,4 prozentiges Kaolin) ergab, daß die starke Base Kalihydrat nach 2 Stunden eine fast völlige Kläıung herbeigeführt hat, während alle übrigen Lösungen so gut wie ungeklärt waren.

Die Wirkung der freien Säuren wird durch folgende Tabelle dargestellt. Zu 5 ccm 0,4 prozentige Kaolinsuspension wurde je 1 Tropfen $^{1}/_{2}$ n Säurelösung zugesetzt.

	Nach 5 Minuten	Nach 30 Minuten
Schwefelsäure . .	+++	++++
Salzsäure	+++	++++
Jodwasserstoff . .	+++	++++
Salpetersäure . . .	++	++++
Metaphosphorsäure .	—	—
Essigsäure . . .	+++	++++
Buttersäure . . .	+++	++++
Chloressigsäure . .	+++	++++
Trichloressigsäure .	+++	++++
Glykokoll	—	—
Bernsteinsäure . .	++	++++
Weinsäure	++	++++

Mit Ausnahme von Amidoessigsäure und Metaphosphorsäure fällen alle Säuren das Kaolin etwa gleich schnell, ohne daß ein besonderer Einfluß der verschiedenen Anionen bemerkbar wäre. Die Amidoessigsäure fällt nicht, weil sie ein Ringderivat und keine Säure ist. Besonders interessant ist das Verhalten der Metaphosphorsäure, welche sich bekanntlich Eiweiß und ebenso Nachtblau (vgl. S. 263) gegenüber gerade umgekehrt verhält.

Ebenso wie die meisten Anionen der Säuren bei den hier untersuchten Verdünnungen sich in bezug auf das Flockungsvermögen von Kaolin gar nicht oder nur sehr wenig unterscheiden, ist dasselbe für einen Zusatz von 5 Tropfen $^{1}/_{2}$ n Alkalisalzlösung auf 10 ccm 0,4 prozentige Kaolinsuspension der Fall. Setzt man indessen 10 Tropfen $^{1}/_{2}$ n Alkalisalzlösung zu 10 ccm der Kaolinsuspension, so zeigt sich, daß KJ und KCNS etwas schneller klärt als KNO_3, dieses schneller als KCl und KCl wiederum schneller als KOH. Wir haben also hier wieder die bekannte Haftdruckreihe der Anionen.

Für die Schwermetallsalze und Salze des Kalziums wurde folgendes festgestellt. 5 ccm 0,4 prozentige Kaolinsuspension wurden mit je 2 Tropfen der $^{1}/_{2}$ äq. bzw. 4 Tropfen der $^{1}/_{4}$ äq. oder 8 Tropfen der $^{1}/_{8}$ äq. Lösungen versetzt.

	Nach 10 Minuten	Nach 20 Minuten	Nach 2 Stunden
Kalziumchlorid . .	—	++	++++
Quecksilberchlorid .	—	—	—
Kupferchlorid . .	++	+++	++++
Zinksulfat . . .	++	+++	++++
Kadmiumchlorid .	+	++	++++
Bleichlorid . . .	+	++	++++
Silbernitrat . . .	(+)	+	+++
Thalliumnitrat . .	+	++	++++

Die Kationen Kupfer und Zink fällen somit am besten, dann folgen Kadmium, Blei und Thallium, alsdann Silber und Kalzium, während Quecksilber so gut wie gar keine flockenden Eigenschaften hat. Die Reihenfolge ist nahezu dieselbe wie für Galle und anscheinend auch Wollviolett.

Nach allem verhält sich die Kaolinsuspension mehr anionisch als kationisch.

13. Die Systeme Blutserum, rote Blutkörperchen sowie Bakterienkulturen.

Zahlreiche Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind und später an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, wurden mit dem System Blutserum ausgeführt, indessen es zeigte sich die beachtenswerte Tatsache, daß zwar die Farbstoffsysteme Nachtblau und Wollviolett durch tropfenweisen Zusatz von Blutseris erheblich in bezug auf die Oberflächenspannung verändert werden (ebenso das System verdünnte Chininsalzlösung, siehe weiter unten), daß aber leider die Oberflächenspannung des Blutserums durch Zusatz von Kaliumjodid, Kaliumsulfat, Quecksilberchlorid, Kalziumchlorid, Kokainchlorhydrat usw. zu wenig geändert wird, als daß hier direkt das Stalagmometer zu gebrauchen wäre. Um so anwendbarer wird allerdings das Viskostagonometer sein, da vorläufige Feststellungen bei einer Reihe gesunder und pathologischer Sera mit und ohne Zusätzen ergaben, daß die Reibungskonstante bei der Untersuchung der Blutsera einmal eine erhebliche Rolle spielen wird.

Die Untersuchungen mit Blutseris werden bereits nach verschiedensten Richtungen von mir fortgesetzt und sollen den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden.

Eingehender wurde das System Hammelblutkörperchen untersucht.

6 ccm einer 10 prozentigen Suspension von Hammelblutkörperchen in isotonischer Kochsalzlösung[1]) wurden mit 5 Tropfen der verschiedenen 2 prozentigen Alkaloidsalzlösungen versetzt (vgl. S. 292). Bei diesen Mischungsverhältnissen zeigten sich keine spezifischen Wirkungen der verschiedenen Alkaloidionen, nicht einmal bei den Chinaalkaloiden in bezug auf das Flockungsvermögen; die Blutkörperchen setzten sich in allen Suspensionen gleichmäßig langsam ab. Die Chinaalkaloide bewirken allerdings unter den vorliegenden Bedingungen keine Spur von Hämolyse zum Unterschied von den meisten anderen Alkaloidsalzen, bei deren Zusatz eine geringe Hämolyse beobachtet wurde.

Bemerkenswert waren die hämolytischen Eigenschaften der verschiedenen freien Basen. Bei Zusatz von 5 Tropfen $^1/_2$ n bzw. 10 Tropfen $^1/_4$ n Lösung der Basen ergab sich folgendes: Pyridin, Piperazin, Pyrrol, Anilin hämolysierten fast gar nicht, auch Nikotin sehr wenig, etwas mehr Metanikotin, noch mehr Triäthylamin und Kalihydrat und am meisten Piperidin und Coniin.

Diese Reihenfolge ist bis auf Nikotin annähernd die gleiche wie in bezug auf die Oberflächenspannungen die Reihe für Lezithin und Seife.

Zu je 4 ccm 10 prozentiger Blutkörperchen wurde je 1 Tropfen $^1/_2$ äq. Säurelösungen hinzugefügt. Nach 15 Minuten ordneten sich die Säurewirkungen in bezug auf ihre hämolytische Fähigkeit in folgender Reihenfolge:

Chloressigsäure > Buttersäure, Essigsäure > Schwefelsäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure > Salpetersäure, Weinsäure > Trichloressigsäure.

Die stark ätzende Trichloressigsäure wirkte fällend, aber nicht hämolysierend, während die Chloressigsäure schon nach wenigen Minuten die Blutkörperchen völlig hämolysiert hatte.

Diese Säurereihe, namentlich die diametrale Gegenüberstellung von Chloressigsäure und Trichloressigsäure, erinnert an die Reihe der Oberflächenspannungen und Flockungen für Nachtblau (vgl. S. 264), ferner an die Säurereihen von Wo. Pauli, betreffend die Reibung und Fällbarkeit von Eiweißlösungen (vgl. S. 268), sowie von Th. Paul und B. Krönig, betreffend die Giftigkeit für Bakterien (vgl. S. 267).

Es wurde ferner zu je 6 ccm 10 prozentige Blutkörperaufschwemmung je 10 Tropfen $^1/_8$ n Lösungen folgender Salze zugesetzt: KJ, KCNS, KNO_3, KBr, KCl und K_2SO_4. Bei allen Emulsionen setzten sich die

[1]) Die Tropfenzahl dieser Suspension war = 50,0 Tropfen und diejenige der betr. 0,85 prozentigen Kochsalzlösung = 49,7 Tropfen (Wasser = 49,9 Tropfen).

Blutkörperchen langsam und gleichmäßig ab, und nur beim Kaliumsulfat wurde eine Hämolyse beobachtet. Man wird hier an den antagonistischen Einfluß dieses Salzes auch in bezug auf die Nachtblauversuche (vgl. S. 249) und die Arbeiten G. Bredig's (vgl. S. 269) erinnert.

Die Versuche mit Salzen von Ca, Cu, Zn, Cd und Hg, 2 Tropfen 1/2 äq. bzw. 4 Tropfen 1/4 äq. auf 4 ccm 10 prozentige Blutkörperchen, führte zu folgenden Ergebnissen:

	Nach 20 Min.	Nach 1 Stunde	Nach 2 1/2 Stunden
Kalziumchlorid . .	—	+	+
Kupferchlorid . .	++	+++	++++
Zinksulfat . . .	+++	++++	++++
Kadmiumjodid . .	++	+++	+++
Quecksilberchlorid .	—	—	—

Die flockende Wirkung der Kationen auf Blutkörperchen wächst demnach von Hg : Ca : Cd : Cu : Zn. Wir haben wiederum dieselbe Reihenfolge wie für Kaolin, Galle und Wollviolett.

Die Blutkörperchen verhalten sich nach allem mehr anionisch als kationisch, was mit dem Umstande in Einklang steht, daß sie im elektrischen Felde nach der Anode wandern[1]).

Der Firma E. Merck verdanke ich eine milchige Aufschwemmung von Pneumokokken und es schien mir erwünscht, auch mit dieser Emulsion einige vorläufige Versuche anzustellen, welche bei weiteren Kulturen fortgesetzt werden sollen. Da es sich um ein zweiphasiges System handelt, waren wesentliche Oberflächenspannungsdifferenzen bei Zusatz dritter Stoffe nicht zu erwarten. Versuche mit Quecksilberchlorid sowie Chinin- und Kokainchlorhydrat verliefen negativ.

Dagegen ergaben Versuche mit Nachtblau und Wollviolett ein wesentlich anodisches Verhalten der Pneumokokken, sowie auch Streptokokken (E. Merck), wie folgende Versuche zeigen.

	Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm 0,2 prozent. Nachtblau	58,0	
10 „ 0,2 „ „ + 1 Tr. Pneumokokken = 0,090 ccm . . .	56,6	
10 „ 0,2 „ „ + 2 Tr. Pneumokokken .	56,4	
10 „ 0,2 „ „ + 10 „ „ .	53,2	
10 „ 0,2 „ „ + 30 „ „ .	54,7	keine Flockung

1) Vgl. J. Commandon, Vortrag im Kaiserin-Friedrichhause, Berlin 21. Februar 1911.

	Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm 0,2 prozent. Wollviolett	54,5
10 „ 0,2 „ „ + 5 Tr. Pneumokokken .	55,3
10 „ 0,2 „ „ +14 „ „ .	56,9
10 „ 0,2 „ Nachtblau + 2 „ Streptokokken .	56,6
10 „ 0,2 „ „ + 5 „ „ .	55,1
10 „ 0,2 „ „ +14 „ „ .	53,0
10 „ 0,2 „ Wollviolett + 5 „ „ .	55,3
10 „ 0,2 „ „ +20 „ „ .	56,2

Das kationische Nachtblau wird stark verändert, das anionische Wollviolett sehr wenig. Voraussichtlich wandern beide Arten von Mikroorganismen im elektrischen Felde nach der Anode.

Je 6 ccm Pneumokokkenemulsion wurden mit je 4 Tropfen ½ n bzw. 8 Tropfen ¼ n $ZnSO_4$, $HgCl_2$, CdJ_2 und $CuCl_2$ versetzt. Nach 24 Stunden war die Emulsion, welche mit $CuCl_2$ versetzt war, völlig geklärt, die übrigen Emulsionen, auch die mit $ZnSO_4$ versetzte, völlig ungeklärt. Ob bei diesen vorläufigen Versuchen eine spezifische Wirkung des Kupfers vorliegt, werden meine weiteren Versuche entscheiden.

14. Die Systeme Albumin, Pepton und Gelatine.

In Anbetracht der verschiedenen Untersuchungen, welche über die Flockungen und auch Reibungen von Eiweißlösungen vorliegen, wurden nur zur Orientierung einige ergänzende Versuche in bezug auf Messungen von Oberflächenspannungen und Flockungen mit 0,2 prozentigen Albuminlösungen ausgeführt, deren Ergebnisse in folgendem wiedergegeben werden.

	Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm 0,2 proz. Nachtblau	57,15	
10 „ 0,2 „ „ + 1 Tr. 0,2 proz. Albumin	57,35	
10 „ 0,2 „ „ + 5 „ 0,2 „ „	56,8	
10 „ 0,2 „ „ +15 „ 0,2 „ „	56,4	
10 „ 0,2 „ „ +25 „ 0,2 „ „	57,05	
10 „ 0,2 „ Wollviolett	54,8	
10 „ 0,2 „ „ + 1 Tr. 0,2 proz. Albumin	54,45	
10 „ 0,2 „ „ + 5 „ 0,2 „ „	54,4	
10 „ 0,2 „ „ +15 „ 0,2 „ „	54,1	
10 „ 0,2 „ Albumin	49,5	
10 „ 0,2 „ „ +10 Tr. 0,25 proz. Thalliumnitrat	49,5	völlig klar
10 „ 0,2 „ „ + 1 „ ½ n Silbernitrat . .	49,1	starke, nicht reversible Flockung
10 „ 0,2 „ „ + 1 „ 1 „ Zinksulfat . .	49,2	ganz minimale Trübung

					Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2 prz. Album.	+ 1 Tr.	1/4 n	Quecksilberchlorid	49,15	
10 „	0,2 „ „	+ 2 „	1/4 „	„	48,9	
10 „	0,2 „ „	+ 4 „	1/4 „	„	48,6	
10 „	0,2 „ „	+ 6 „	1/4 „	„	48,75	schwache Trübung
10 „	0,2 „ „	+10 „	1/4 „	„	48,7	stärkere Trübung
10 „	0,2 „ „	+20 „	1/4 „	„	48,75	starke Trübung
10 „	0,2 „ „	+ 1 „	1/2 „	Kupferchlorid	49,15	feiner Flockenregen
10 „	0,2 „ „	+ 5 „	1/2 „	„	49,3	wieder völlig klar
10 „	0,2 „ „	+ 1 „	1/2 „	Kadmiumjodid	49,2	ein wenig Flockenregen
10 „	0,2 „ „	+ 5 „	1/2 „	„	49,05	wesentlich trübe
10 „	0,2 „ „	+15 „	1/2 „	„	—	starke bleibende Trübung
10 „	0,2 „ „	+ 8 „	1/16 äq.	Bleichlorid	49,0	bleibende Trübung

Das Albumin beeinflußt, wie man erkennt, die beiden Farbstofflösungen sehr wenig.

Bei Zusatz von $TlNO_3$ und ebenso bei geringen Zusätzen von KJ, $CaCl_2$ und $AlCl_3$, sowie auch kleinen Zusätzen von $ZnSO_4$ blieben die Lösungen klar. Bei Zusatz geringer Mengen von Ag, Cu, Cd und Pb traten meist irreversible Flockungen auf, während das Flockungsvermögen von $HgCl_2$ wesentlich geringer ist. Aenderungen der Oberflächenspannung sind meist nachweisbar, aber sehr gering, am relativ größten bei den $HgCl_2$-Lösungen.

Mit 0,2 prozentigen Lösungen von Witte's Pepton wurden gleichfalls eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Ein Tropfen dieser Lösung am T. K.-Tropfglas betrug = 0,080 ccm.

			Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm	0,2 proz. Nachtblau		57,7
10 „	0,2 „ „	+ 5 Tr. 0,2 proz. Peptonlösung	58,2
10 „	0,2 „ „	+20 „ 0,2 „ „	60,0
10 „	0,2 „ Wollviolett		54,8
10 „	0,2 „ „	+ 5 Tr. 0,2 proz. Peptonlösung	58,3
10 „	0,2 „ „	+10 „ 0,2 „ „	61,0
10 „	0,2 „ „	+20 „ 0,2 „ „	63,0
10 „	0,2 „ „	+50 „ 0,2 „ „	63,9
10 „	0,2 „ Witte's Pepton		59,5
10 „	0,2 „ „ „	+ 1 Tr. 1/2 n Kaliumjodid	59,2
10 „	0,2 „ „ „	+ 5 „ 1/2 „ „	58,9
10 „	0,2 „ „ „	+15 „ 1/2 „ „	58,6
10 „	0,2 „ „ „	+10 „ 1/2 äq. Kaliumsulfat	58,1

		Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm 0,2 pr. Witte's Pepton	+ 1 Tr. 1/2 äq. Kalziumchlorid .	58,7	
10 " 0,2 " " "	+10 " 1/2 " " .	58,15	
10 " 0,2 " " "	+ 2 " 0,25 proz. Thalliumnitrat	58,25	völlig klar
10 " 0,2 " " "	+10 " 0,25 " "	58,2	do.
10 " 0,2 " " "	+ 1 " 1/2 n Silbernitrat . . .	57,35	feiner Flockenregen
10 " 0,2 " " "	+ 6 " 1/2 " " . . .	56,7	do.
10 " 0,2 " " "	+15 " 1/2 " " . . .	56,5	do.
10 " 0,2 " " "	+ 1 " 1/40 äq. Quecksilberchlorid	58,1	do.
10 " 0,2 " " "	+ 3 " 1/40 " "	56,4	do.
10 " 0,2 " " "	+ 1 " 1/4 " "	53,8	stärkere Flockung
10 " 0,2 " " "	+ 5 " 1/4 " "	51,75	do.
10 " 0,2 " " "	+ 1 " 1 äq. Zinksulfat . . .	54,7	kein Flockenregen
10 " 0,2 " " "	+ 3 " 1 " " . . .	54,6	geringer Flockenregen
10 " 0,2 " " "	+ 6 " 1 " " . . .	54,8	do.
10 " 0,2 " " "	+15 " 1 " " . . .	55,6	minimaler Flockenregen
10 " 0,2 " " "	+ 1 " 1/2 äq. Kadmiumjodid .	56,25	geringer Flockenregen
10 " 0,2 " " "	+ 3 " 1/2 " " .	56,1	dickere Flocken
10 " 0,2 " " "	+15 " 1/2 " " .	57,75	starker Flockenregen
10 " 0,2 " " "	+ 1 " 1/2 n Kupferchlorid . .	55,4	feiner Regen
10 " 0,2 " " "	+ 3 " 1/2 " " . .	54,85	do.
10 " 0,2 " " "	+10 " 1/2 " " . .	54,7	do.
10 " 0,2 " " "	+20 " 1/2 " " . .	55,0	kein Regen, also Flockung reversibel
10 " 0,2 " " "	+ 2 " 1/16 äq. Bleichlorid . .	57,85	
10 " 0,2 " " "	+ 4 " 1/16 " " . .	57,65	
10 " 0,2 " " "	+ 8 " 1/16 " " . .	57,5	feiner Regen
10 " 0,2 " " "	+24 " 1/16 " " . .	56,6	milchige Trübung
10 " 0,2 " " "	+ 2 " 2 proz. Chininchlorhydrat	59,6	
10 " 0,2 " " "	+10 " 2 " "	60,4	

Das Pepton Witte verhält sich nach seinem Verhalten gegen Farbstoffe (vgl. auch Chinin) mehr als ein kationisches wie anionisches System, wenngleich die erheblichen Wirkungen der Schwermetallkationen auch seine anionische Wirkung zur Geltung kommen lassen. Die Flockungserscheinungen gehen denjenigen bei den Eiweißlösungen derart parallel, daß man die Frage aufwerfen muß, ob nicht eine Beimengung von Eiweiß hierbei mitwirkt. Bewerkenswert sind die erheblichen Aenderungen der Oberflächenspannungen:

Hg > Cu, Zn > Cd, Pb > Ag > Tl > Ca > K.

Mit dem System Gelatine (Nelsongelatine) wurden die folgenden orientierenden Versuche ausgeführt.

	Stalagm. Tropfenzahl
2 prozentige Gelatinelösung	54,6
10 ccm dieser Gelatinelösung + 2 Tr. ½ n Jodkalium . . .	54,65
10 „ „ „ + 2 „ 2 proz. Kokainchlorhydrat	54,6
10 „ 0,2 prozentiges Nachtblau	57,7
10 „ 0,2 „ „ + 5 Tr. 2 prozentige Gelatine	60,9
10 „ 0,2 „ „ + 10 „ 2 „ „	61,2
10 „ 0,2 „ Wollviolett	54,85
10 „ 0,2 „ „ + 5 Tr. 2 prozentige Gelatine	60,95
10 „ 0,2 „ „ + 10 „ 2 „ „	62,0
10 „ 0,2 „ Lezithin	55,4
10 „ 0,2 „ „ + 5 Tr. 2 prozentige Gelatine	55,0

Man erkennt, daß Oberflächenspannungsmessungen sich hier kaum empfehlen; hier ist, wie Wo. Pauli's Arbeiten ergeben, die innere Reibung weit geeigneter.

15. Die Systeme Benzopurpurin und Pikrinsäure.

Nur einige wenige Versuche mit Alkaloidsalzen wurden mit diesen beiden Farbstoffsystemen unternommen. Die Benzopurpurinversuche ergaben (Wasser 49,9 Tropfen):

	Stalagm. Tropfenzahl
1 proz. Benzopurpurinlösung	52,0
1 „ „ + 2 Tr. 1 proz. Morphinchlorhydrat	52,25
1 „ „ + 1 „ 2 „ Arekolinbromhydrat	52,5
1 „ „ + 1 „ 2 „ Atropinsulfat . .	54,6
1 „ „ + 1 „ 2 „ Chininchlorhydrat .	55,3
1 „ „ + 1 „ 2 „ Kokainchlorhydrat .	55,6

Die Reihenfolge der Oberflächenspannungen ist hier wiederum annähernd dieselbe wie bei Wollviolett, Lezithin und Seife.

Bei anderen Farbstoffsystemen, wie Indigokarmin (1 prozentig), Rhodamin (0,1 prozentig) und Kristallviolett bewirkten Alkaloidsalze, wie Chinin- und Kokainchlorhydrat, keine Aenderung der Oberflächenspannung.

Pikrinsäure hatte als nicht kolloides System und als Fällungsmittel von Alkaloiden Interesse. Folgende Versuche wurden ausgeführt:

						Stalagm. Tropfenzahl	
0,2 proz. Pikrinsäurelösung						49,8	
0,2 „	„	+1 Tr.	2 proz.	Chininchlorhydrat		49,8	milchig
0,2 „	„	+1 „	2 „	Cinchoninchlorhydrat		49,9	„
0,2 „	„	+1 „	2 „	Cinchonidinchlorhydrat		49,9	„
0,2 „	„	+2 „	1 „	Strychninnitrat		49,9	opaleszierend
0,2 „	„	+4 „	1 „	„		Flockung	
0,2 „	„	+3 „	2 „	Pilokarpinchlorhydrat		49,8	klar
0,2 „	„	+3 „	2 „	Kodeinchlorhydrat		49,8	„
0,2 „	„	+6 „	1 „	Morphinchlorhydrat		49,8	„
0,2 „	„	+3 „	2 „	Arekolinbromhydrat		49,8	„
0,2 „	„	+3 „	2 „	Coniinchlorhydrat		50,0	„
0,2 „	„	+3 „	2 „	Atropinsulfat		50,4	„
0,2 „	„	+1 „	2 „	Kokainchlorhydrat		50,8	„
0,2 „	„	+3 „	2 „	„		55,0	„
0,2 „	„	+1 „	2 „	Akonitinchlorhydrat		55,5	„
0,2 „	„	+3 „	2 „	„		58,45	„

Diese Ergebnisse, welche nur als vorläufige zu betrachten sind, erscheinen sehr bemerkenswert. Während Pikrinsäure ein bekanntes Fällungsmittel für Alkaloide ist, sehen wir hier, daß umgekehrt diejenigen Alkaloide, welche am besten gefällt werden, die Chinaalkaloide und Strychnin, in derselben Reihenfolge (wie auch gegenüber Wollviolett, Lezithin, Galle, Kaolin) auch Pikrinsäure fällen. Besonders interessant ist aber die Verminderung der Oberflächenspannung bei Akonitin, Kokain und Atropin (vgl. die übrigen Systeme). Ob auch bei größerem Zusatz der übrigen Alkaloidsalze solche Oberflächenspannungsänderungen erfolgen, ist noch zu entscheiden.

16. Das System Natriumkarbonat und Alkaloidsalze.

Die Untersuchung der verschiedenartigen Systeme, wie Wollviolett, Lezithin, Galle, Kaolin und Pikrinsäure, hat stets dieselbe Reihenfolge der Flockung für die Alkaloide ergeben. Stets flockte Chinin am besten, dann folgten Cinchonin und Cinchonidin, alsdann Strychnin und wesentlich schlechter Pilokarpin (vgl. die Kaolinversuche).

Annähernd dieselbe Reihenfolge der Flockungen ergibt sich nun für die Fällung der Alkaloide durch mehrere der bekannten Fällungsreagenzien, wie Kaliumquecksilberchlorid, Jodjodkalium, Pikrinsäure, Wismutjodid, Phosphorwolframsäure usw. (vgl. Chemikerkalender 1908, 558). Die Chinaalkaloide Cinchonin und Chinin und alsdann Strychnin werden in den relativ größten Verdünnungen gefällt, und es scheint der Satz zu gelten: J e l e i c h t e r i m a l l g e m e i n e n e i n A l k a l o i d

durch Fällungsreagenzien gefällt wird, um so größer sind seine flockenden Eigenschaften gegenüber den verschiedenartigsten anionischen Systemen.

Dieser Satz ist voraussichtlich noch zu verallgemeinern.

Bei meinen später zu veröffentlichenden Blutuntersuchungen hatte ich die mich zunächst überraschende Beobachtung gemacht, daß Blutsera zu gewissen Alkaloidsalzlösungen gesetzt, deren Oberflächenspannung sehr wesentlich vermindern.

So zeigte eine 0,2 prozentige Lösung von Chininchlorhydrat etwa die Tropfenzahl des Wassers = 50 Tropfen, dahingegen ergab der Zusatz von nur 1 Tropfen Blutserum zu 10 ccm 0,2 prozentigem Chininchlorhydrat eine Steigerung der Tropfenzahl bis zu 58 Tropfen[1]). Meine Vermutung, daß hierbei Salzwirkungen mitsprechen, veranlaßte mich dazu, Salze wie KJ, $CaCl_2$ dem Chininsystem zuzusetzen, indessen die Oberflächenspannung wurde im allgemeinen nicht geändert, wohl aber beim Zusatz von Na_2CO_3. Danach lag die Vermutung nahe, daß der Alkaligehalt des Blutes die Oberflächenspannungsverminderung bewirkt hatte.

Wie Natriumkarbonat führten auch andere Alkalien (Piperidin, Nikotin, Ammoniak usw.) bei tropfenweisem Zusatze zu den meisten Alkaloidsalzlösungen zu wesentlichen Erhöhungen der Tropfenzahl. Diese Beobachtungen waren deshalb so bemerkenswert, weil nach meinen früheren von Pribram[2]) bestätigten Feststellungen mit dieser Verminderung der Oberflächenspannung eine Erhöhung der pharmakologischen und toxischen Wirkung der Alkaloide parallel ging, und somit gleichsam das Alkali als Aktivator wirkte. Versuche mit Kaulquappen bestätigten mir dann in der Tat, daß die toxische, anästhetische und sonstige pharmakologische Wirkung der Verminderung der Oberflächenspannung durchaus parallel geht, so daß wir es in der Hand haben, für zahlreiche Alkaloide eine wesentliche Verstärkung ihrer Wirkungen selbst bei sehr erheblicher Verringerung ihrer Konzentration herbeizuführen. Auch klinische Versuche, die auf meine Bitte hin von mehreren Aerzten in bereit-

[1]) Wie weit diese Beobachtung für die Untersuchung pathologischer Sera von Bedeutung ist, wird in einer später zu veröffentlichenden Arbeit über Untersuchungen von Blutseris mitgeteilt werden.

[2]) E. Pribram, Wiener klin. Woch. **21**, Nr. 30; ferner A. Goldschmidt und E. Pribram, Arch. f. exp. Path. u. Therap. **6**, 1 (1909); sowie E. Pribram, Pflüger's Arch. **137**, 350 (1911).



willigster Weise unternommen wurden, haben den Wert dieser Feststellungen, über welche in besonderen Arbeiten berichtet werden soll[1]), dargetan.

Uebrigens bin ich nicht der erste, welcher diese verstärkenden Wirkungen von Alkalien auf Alkaloidlösungen beobachtet hat.

Der Pharmakologe O. Gros[2]) hat in einer bereits veröffentlichten Arbeit durch Versuche am Nervus ischiadicus und durch Quaddelversuche festgestellt, daß durch Zusatz von Natriumbikarbonat auf Novokainchlorhydrat dessen Wirkung um das Fünffache verstärkt werden kann. Auf seine Veranlassung unternommene Versuche von R. Laewen[3]) haben dann die klinische Bedeutung seiner Beobachtungen bei lokaler Anästhesie (Zahnoperationen usw.) bestätigt.

Ebenso hat, wie ich erst vor kurzem auf brieflichem Wege erfuhr, S. v. Prowazek[4]) durch sehr interessante Versuche an Protozoen die verstärkende Wirkung von Natriumkarbonat auf Atropin, Strychnin und Chinin, ferner auch auf Farbstoffe, wie Methylenblau, nachgewiesen. Diese von drei Seiten unabhängig voneinander erfolgten Feststellungen sind gewiß von hervorragendem Interesse[5]).

Während indessen die Versuche von O. Gros sowie S. v. Prowazek im wesentlichen mehr qualitativer Natur waren, haben meine Versuche den Vorzug, daß sie auf Grund meiner Versuchsanordnung wesentlich umfassender sein konnten, auch vor allem, daß der Tierversuch (mittels Kaulquappen) behufs sehr genauer quantitativer Messungen durch eine physikalische Konstante, die Oberflächenspannung, ersetzt werden konnte.

S. v. Prowazek's Versuche erlauben demgegenüber die Veränderungen im Protoplasma mikroskopisch festzustellen.

In theoretischer Beziehung besonders bemerkenswert ist nun die von mir gemachte Feststellung, daß die Verminderung der Oberflächenspannung, welche Alkaloidsalze in einem Natriumkarbonatsystem herbeiführen, parallel gehen mit den gleichen Erniedrigungen in dem Wollviolett-System. So verändert beispielsweise Morphinchlorhydrat die Oberflächenspannung von 1 prozentigem Natriumkarbonat bei tropfen-

[1]) Eine diesbezügliche Arbeit von mir liegt bereits seit einem Jahre vollendet vor und wurde nur mit Rücksicht auf die klinischen Ergebnisse noch nicht veröffentlicht; dieselbe erscheint nunmehr in der Biochem. Zeitschr.

[2]) O. Gros, Münch. med. Woch. 1910, 2042.

[3]) R. Laewen ebenda 1910, 2044.

[4]) Vgl. Arch. f. Protistenkunde 18, 221 (1910).

[5]) Herr Wo. Ostwald hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, daß auch Th. B. Robertson in Berkeley University entsprechende Beobachtungen bei Chininsalzlösungen gemacht habe.

weisem Zusatz gar nicht, im Gegensatz zu seinem giftigeren Aethylderivat, dem Dionin, dann folgt das nicht sehr giftige Pilokarpin, welches nicht so große Ausschläge gibt wie das giftigere Physostigmin. Große Ausschläge ergeben dann Chinin, Atropin, Kokain und Akonitin. Man hätte danach vermuten können, daß möglicherweise ein geringer Gehalt des Wollvioletts an Natriumkarbonat die Ursache der bei diesem System beschriebenen Beobachtungen gewesen sein könnte; indessen daß dies nicht der Fall war, ergab sich, als ich dem mit genügend Salzsäure angesäuerten Wollviolett die Alkaloidsalze zusetzte. Die Reihenfolge der Oberflächenspannungen blieb dieselbe, wenn auch quantitativ eine Verminderung der Ausschläge eintrat. Da die Wirkung des Natriumkarbonats auf Alkaloidsalze kaum anders gedeutet werden kann als durch die Annahme einer Hydrolyse[1]), so scheint die Parallelität im Verhalten der beiden Systeme darauf hinzudeuten, daß die Vergiftung des Wollvioletts doch vielleicht weniger auf einer Aenderung seines eigenen Zustandes als einer Aenderung des zugesetzten Alkaloidsalzes zurückzuführen ist. Die Versuche nach dieser Richtung werden fortgesetzt werden.

17. Theorie der Giftwirkungen[2]).

Es wurde im vorhergehenden festgestellt, daß durch Zusatz von Stoffen zu kolloiden Systemen mehr oder weniger große physikalische Systemänderungen (Flockungen, Aenderungen der Oberflächenspannungen usw.) herbeigeführt wurden, und zwar in der Weise, daß in erster Linie Kationen auf anionische Systeme und Anionen auf kationische Systeme wirksam sind.

Es wurde ferner festgestellt, daß die Reihenfolge der Stoffe in bezug auf die Intensität der Wirkung zwar häufiger bestimmte Abweichungen zeigte, aber im großen und ganzen für die verschiedensten Systeme dieselbe war.

Es handelt sich hier um einen Fundamentalsatz von erheblicher Bedeutung.

Dieselbe Flockungsreihe der Anionen von Alkalisalzen, welche frühere Beobachter für Eiweiß- und Lezithinlösungen gefunden hatten, fand sich wieder für Nachtblaulösungen (S. 251 u. 252). Dieselbe Reihe fand sich wieder für die Bakterienvergiftung (S. 267 u. f.) und die Vergiftung des

[1]) Es handelt sich indessen nicht um eine völlige Freimachung der Alkaloidbase; siehe meine demnächstige Veröffentlichung in der Biochem. Zeitschr.

[2]) Vgl. Berl. klin. Woch. 1911, 10.

Blutes (S. 270); dieselbe Reihe der Schwermetallsalzwirkungen wurde gefunden für solche heterogenen Systeme wie Galle (S. 291), Porzellanerde (S. 294) und Blutkörperchen (S. 296); die Säurewirkungen führten zu sehr verwandten Reihen in bezug auf die Wirkungen auf Nachtblau (S. 264), auf Eiweiß (nach Wo. Pauli S. 268), auf Hammelblutkörperchen (S. 295) sowie auf die Bakteriengiftigkeit (S. 267). Die Reihe der Basen fand sich mit wenigen Abweichungen wieder für Wollviolett (S. 273), Lezithin (S. 287) und Seife (S. 289) und annähernd dieselbe Reihe der Alkaloidsalzwirkungen ergab sich für Wollviolett (S. 275), Benzopurpurin (S. 300), Lezithin (S. 287), Seife (S. 289) und Natriumkarbonat (S. 301).

Hat ein Stoff wie Chinin, die sonstigen China-Alkaloide, Strychnin oder auch Salvarsan (s. w. u.) in einem System flockende Eigenschaften, so behält derselbe diese flockenden Eigenschaften auch im allgemeinen in anderen Systemen bei, sofern man deren elektrochemischem Verhalten Rechnung trägt.

Die Alkaloide flocken in annähernd derselben Reihenfolge, wie sie geflockt werden (S. 301), Wollviolett (S. 277), Lezithin (S. 288), Galle (S. 291), Porzellanerde (S. 292) und Pikrinsäure (S. 301); Salvarsan flockt in kleinster Menge (s. w. u.), Wollviolett, Lezithin, Galle, Pepton, Porzellanerde und Pikrinsäure. Nach F. Neißer, U. Friedemann und H. Bechhold werden Bakterien und Mastix durch Kationen in fast derselben Reihenfolge geflockt[1]), und nach J. Hirschfeld[2]) ist das Agglutinationsvermögen von Blutkörperchen durch fremde Sera sowie durch Abrin oder Zinknitrat fast unabhängig von der Art der Blutkörperchen.

Es scheint daher, daß die physikalische Wirkung der Stoffe auf kolloide Systeme sich im wesentlichen additiv aus zwei Konstanten zusammensetzt, deren eine von der Natur des Systems, die andere von der Natur des zugesetzten Stoffes abhängt[3]).

---

[1]) Vgl. A. v. Koranyi u. P. F. Richter, Phys. Chem. u. Mediz. **2**, 430 (Leipzig 1908).

[2]) Ebenda 427.

[3]) Dieser Satz ist noch zu verallgemeinern, denn auch in bezug auf nicht kolloide Systeme wie Pikrinsäure zeigt sich dieselbe Flockungsreihe der Alkaloide. Dieselbe — Haftdruckreihe — der Jonen wie für die Flockung von Kolloiden ergibt sich (Pflüger's Archiv **132**, 511, 1910, und **140**, 109, 1911) für die Löslichkeitsverminderung von Aethylazetat usw. und die verschiedensten sonstigen Eigenschaften der nicht kolloiden Lösungen; dieselbe Affinitätsreihe der Säuren besteht für die Inversion des Rohrzuckers, die Katalyse des Methylazetats usw., auch die Reihenfolge der adsorbierten Stoffe ist nach H. Freund-



Bedenken wir nun, daß das Blut, das Protoplasma und andere körperliche Flüssigkeiten Systeme sind, welche gleichzeitig kationische wie anionische Stoffe enthalten, so ergibt sich die Beziehung von Blut- und Protoplasmagiftigkeit, Farbstoffgiftigkeit, Platingiftigkeit, Kaolingiftigkeit usw. von selbst.

Je mehr ein Stoff die physikalischen Eigenschaften eines solchen kolloiden Systems ändert (Aggregationen, Desaggregationen, Hydratationen usw.), um so giftiger ist derselbe für das System, ganz besonders, wenn die Aenderungen irreversibel sind. Da nun im großen und ganzen diese Aenderungen parallel gehen, so ist meist ein Farbstoffgift auch ein Blut- oder Bakteriengift, und es zeigte sich, daß man vielfach den Tierversuch durch einen Farbstoffversuch usw. ersetzen kann.

Es ist dies eine Aussicht von nicht zu unterschätzender Bedeutung, ganz besonders auch in therapeutischer Hinsicht. Da indessen die Parallelität keineswegs eine vollkommene ist[1]), so ist selbstverständlich in bezug auf die zu ziehenden Schlüsse in jedem einzelnen Falle große Vorsicht geboten.

In unserem Organismus ist nun aber nicht ein einzelnes kolloides System vorhanden, sondern die verschiedensten flüssigen und festen Phasen stehen in Wechselwirkung miteinander. Dadurch verwickeln sich die Verhältnisse trotz der soeben aufgestellten einfachen Regel ungemein.

Denken wir, in unserem Blute befinden sich zwei Stoffe, welche das Plasma in gleicher Weise verändern; dann kann deren Giftigkeit für das in Berührung mit einer fremden Phase befindliche Blut doch sehr verschieden sein, sofern etwa der eine Stoff von jener fremden Phase besser adsorbiert wird. Alsdann wirkt dieses Gift lokal stärker an jener fremden Phase, welche beispielsweise ein Bakterium, ein Protozoon usw. sein kann. So wirkt die Gegenwart des Bakteriums, indem es das Blutgift (Arzneimittel) adsorbiert, entgiftend auf das Blut, indem es selbst vergiftet wird. Neben der durch Oberflächen-

---

lich im wesentlichen unabhängig vom Adsorbens, beispielsweise einer Faser. — Es scheint ganz allgemein für kristalloide wie kolloide Lösungen die physikalische Zustandsänderung sich aus zwei Konstanten zusammenzusetzen, deren eine von der Natur des gelösten (oder adsorbierten) Stoffes, die andere von der Natur des Systems abhängt. Auch beim Uebergang von Wasser zu anderen Lösungsmitteln gilt diese additive Gesetzmäßigkeit.

[1]) Siehe u. a. die Abweichungen der Haftdruckreihe, Pflüger's Archiv **140**, 130 (1911).



spannungen usw. meßbaren Systemänderung tritt somit für die Theorie der Giftwirkungen auch die Adsorptionsfähigkeit in den Vordergrund des Interesses, sobald es sich um die wichtige Frage handelt, weshalb ein Gift (oder ein Arzneimittel) an der und der Stelle seine lokalen Wirkungen entfaltet.

Auf diesem Gebiete ist in biologischer Hinsicht noch kaum der Anfang gemacht worden; immerhin lassen sich schon einige allgemeinere Gesichtspunkte geltend machen.

So ist für die Adsorption in erster Linie entscheidend der elektrochemische Gegensatz. Kationen können Anionen anziehen und umgekehrt; Gibbs-Thomson's Prinzip kommt hierbei sehr in Betracht. Stärkere Kationen können andere schwächere Kationen aus ihren Salzen verdrängen. Wenn, wie von mir festgestellt wurde, eine stärkere Base wie Piperidin viele Alkaloidsalzwirkungen sehr wesentlich verstärkt im Gegensatz zu schwächeren Basen wie Pyridin usw.[1]) und auch die Natur des Alkaloides hierbei eine wesentliche Rolle spielt, so versteht man es, weshalb das eine Alkaloid mehr da, das andere mehr dort wirkt, ohne daß wir damit sagen wollen, daß nicht auch noch andere Faktoren als die Alkalität und die Natur des Alkalis des betreffenden Gewebes hierbei in Betracht kommen können. Gelangen an eine Stelle im Organismus, wo eine geringe Oberflächenspannung herrscht, und wo diese geringe Oberflächenspannung die dortigen physiologischen Vorgänge sehr wesentlich beeinflußt (beispielsweise Ströme in Muskeln und Nerven), Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers stark erhöhen, beispielsweise die tetralkylierten Ammoniumbasen usw., so kann es nicht ausbleiben, daß die Gegenwart solcher Stoffe dort lokal vergiftend wirkt, während dieselben Stoffe an anderen Körperstellen, wo andere Verhältnisse herrschen, vielleicht gar keine Giftwirkungen entfalten[2]). Wenn auch im großen und ganzen die Systemänderungen beispielsweise von Wollviolett und Lezithin durch Alkaloidsälze parallel gehen, so treten doch u. a. parallele Verschiebungen ein derart, daß der Zustand des Wollvioletts durch gewisse Alkaloide sehr wenig verändert wird, während die Lezithinänderung erheblich ist. Beständen wir nun zum Teil aus Wollviolett, zum Teil aus Lezithin, so würden jene Alkaloide lokal an den Lezithinorten vergiftend wirken, aber nicht dort, wo sich Wollviolett findet.

---

[1]) Vgl. Biochem. Zeitschr., demnächstige Veröffentlichung.

[2]) Ich verweise in dieser Beziehung wie auch nach mancher anderen Richtung auf die sehr lesenswerte Monographie von R. Sleeswig über die Art und Wirkung der auslösenden Kräfte in der Natur (Wiesbaden 1906).



Piperazin wirkt giftig auf Seife (S. 289), aber nicht auf Lezithin usw. und so erkennt man aus diesen wenigen Andeutungen den Weg, welchen die künftige Theorie der lokalen Gifte und Arzneiwirkungen zu beschreiten haben wird[1]). Zu berücksichtigen sind hierbei auch ganz insbesondere die Quellungs- und Entquellungsvorgänge, welche an der Grenzfläche zweier Phasen vor sich gehen.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Vergiftung eines Systems am bedenklichsten, wenn der Vorgang irreversibel ist, beispielsweise die Wirkung mancher Schwermetallsalze auf Eiweiß. In vielen Fällen ist aber der Vorgang reversibel. Häufig treten Maxima der Vergiftungen (Flockungen usw.) ein bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen (Optima der Wirkungen mancher Arzneimittel), häufig tritt von einer bestimmten Menge ab keine weitere Wirkung des Giftes oder Arzneimittels ein, wie aus der nicht geradlinigen Form der Kurven (beispielsweise Kokain + Wollviolett S. 276) leicht verständlich wird, häufig auch wirkt dieselbe Dosis, in den Portionen 1 + 1 + 1 verabreicht, weit stärker als die dreifache Dosis auf einmal. Auch diese Erfahrungstatsache wird aus dem nicht geradlinigen Verlaufe der Giftkurven leicht verständlich. So wirken beispielsweise (s. S. 276) 25 Tropfen 2prozentigen Kokainchlorhydrats auf 10 ccm 0,2prozentigen Wollvioletts nicht vergiftender als 4 Tropfen. 4 + 4 + 4 Tropfen einer dreimaligen Dosis sind daher weit giftiger als 12 Tropfen einer einmaligen Dosis.

Ueber Entgiftungen vergifteter Systeme vgl. Abschnitt 7, S. 280 u. f. dieser Arbeit. Wenn wir dort unter anderem fanden, daß Quecksilber-Nachtblau oder Kokain-Wollviolett durch Jodkalium bezw. Tannin *in für das Auge völlig durchsichtiger* Lösung entgiftet wurde, so folgt hieraus, daß eine Entgiftung durch Gegengifte keineswegs erst in dem Augenblicke beginnt, in welchem die Ausscheidung des Giftes durch Aggregierung oder chemische Umsetzung unserem unbewaffneten Auge sichtbar wird, sondern es gibt auch ultramikroskopische und mikroskopische Flockungen (s. w. o. S. 254 u. f.), *und in dem Maße, wie ein etwa im Blute enthaltenes Gift ultramikroskopisch oder mikroskopisch aggregiert wird, wird das System*

[1]) Ein kolloides System wird um so weniger durch Zusätze vergiftet, je geringer seine Zustandsänderung ist. Der Zusatz von beispielsweise reinem Natriumchlorid wirkt auf das Protoplasma von Pflanzen und Tieren vergiftend. Wird die Zustandsänderung durch geeignete Beimengung von Ca, K, Mg usw. auf ein Minimum beschränkt, so wird die Giftwirkung des Natriums aufgehoben. Auf diese Weise erscheinen mir die Feststellungen von J. Loeb am ehesten verständlich. (Vgl. die Ausführungen S. 282 u. f.)



mehr und mehr entgiftet. Die zunehmende Aggregierung allein genügt, um eine zunehmende Entgiftung herbeizuführen. Einer chemischen Verbindung von Gift und dem entgiftenden Agens bedarf es nicht, wenn auch vielfach Adsorptionen auf elektrochemischer Grundlage nach wechselnden Mengenverhältnissen vorliegen. Für die Richtigkeit der hier vertretenen Anschauungen sprechen auch namentlich die folgenden Tatsachen:

Wenn wir Nachtblau durch tropfenweisen Zusatz der verschiedensten giftigen Salze und Säuren (wie KJ, KCNS, $KClO_3$, KNO_3, CdJ_2, HJ, CCl_3COOH usw.) vergiften, so nimmt bei den ersten Zusätzen die Tropfenzahl bei dem verwandten Stalagmometer (Wasser = 49,9 Tropfen) ab von der Tropfenzahl 58 auf 40 bis 45 Tropfen; bei weiterem tropfenweisen Giftzusatz steigt die Tropfenzahl wieder bis zur Tropfenzahl des reinen Wassers, und ist diese Tropfenzahl erreicht, so scheidet sich aus der völlig durchsichtig erscheinenden blauen Lösung bei dem geringsten weiteren Zusatze des Giftes der Farbstoff in dicken Flocken aus. Diese sehr beachtenswerten Tatsachen sind nur verständlich, wenn man annimmt — und diese Annahme wurde ultramikroskopisch bestätigt —, daß mit zunehmendem Giftzusatz die Farbstoffaggregierung fortschreitet. Haben aber die Farbstoffteilchen eine gewisse Größe erlangt, so verhalten sie sich wie eine zweite Phase, welche das System Wasser und dessen Oberflächenspannung trotz des scheinbaren Gelöstseins ebensowenig beeinflußt, wie dies für eine Kaolin- oder Kohlesuspension der Fall ist. In manchen Fällen, beispielsweise beim System Nachtblau + KCN, K_2S, Na_2CO_3, K_3AsO_3 usw., kann man diese Vorgänge auch direkt beobachten, indem die klare Lösung zunächst durchscheinend wird, dann bei weiterem Giftzusatze immer weniger durchscheinend; man erhält allmählich eine feine Suspension und schließlich scheiden sich dicke Flocken ab.

18. Theorie der Toxin- und Fermentwirkungen.

Es liegt gewiß nahe genug, die hier für die Wirkungen der gewöhnlichen Gifte gewonnenen Anschauungen auch auf das Gebiet der Toxine und der Immunitätsreaktionen zu übertragen. Gelten in dem einen Falle physikalische Anschauungen, so gelten sie auch im anderen Falle, und die auf chemischer Grundlage aufgebaute „Seitenkettentheorie" würde wohl schon längst der Geschichte angehören, wenn sich mehr Physikochemiker mit den Ergebnissen des Immunitätsgebietes vertraut gemacht hätten.

In einer Mitteilung über: Die Resonanztheorie, eine physikalische Theorie der Immunitätserscheinungen in der Zeitschrift f. Immun. und exper. Therapie 9, 246—274 (1911), habe ich ausführlich meine Ansichten auf diesem Gebiete dargelegt, und es mag daher genügen, wenn ich ganz kurz nur auf folgendes verweise:

Es ist ein Irrtum der Ehrlich'schen Theorie, anzunehmen, daß die Immunitätsreaktionen sich im allgemeinen nach stöchiometrischen Verhältnissen abspielen.

Das Antigen ist ein Katalysator, welcher ein vorhandenes physikalisches Gleichgewicht durch ein neues ersetzt.

Hierzu ist derselbe imstande auf Grund der Fähigkeit gelöster Kolloidteilchen, sich in verschiedener Weise zu aggregieren.

Diese Aggregierung unter dem Einflusse eines Antigens erfolgt so, daß eine spezifische Abstimmung der Oberflächenkräfte erfolgt. Die Abstimmung der Molekülaggregate ist derart, daß nur eine Resonanzwirkung sie befähigt, bei Gegenwart ganz bestimmter Antikörper eine physikalische Reaktion einzugehen — durch Aggregation, Präzipitation, Agglutination usw. Wie eine Schallwelle einer Stimmgabel nur auf ganz bestimmte andere Schallwellen reagiert, wie eine elektromagnetische Welle nur mit ganz bestimmten anderen elektromagnetischen Wellen in Resonanz steht, so ist es auch hier mit den kleinen Molekülresonatoren der Fall, deren chemische Natur nur sekundär so weit in Frage kommt, als sie das Kräftepotential der Oberfläche beeinflußt[1]).

Ganz dieselben Anschauungen gelten auch für die Fermente. Ein Ferment ist ein Katalysator, welcher Reaktionen auslöst, nicht etwa nur beschleunigt. Die verschiedensten Fermente könnten sehr wohl chemisch gleichartig sein, wenn nur ihre Oberflächenkräfte verschieden sind. Ein einfaches Schütteln genügt, ein Ferment (ein Toxin, ein Komplement usw.) — durch Aggregierung — zu zerstören, und eine Wiederauflösung der Aggregate — beispielsweise mit Hilfe von Meerschweinchenserum — bewirkt eine Regeneration[2]).

Es ist ein Irrtum, zu glauben, daß ein Toxin mit Hilfe eines Antitoxins nur dadurch unwirksam gemacht werden könne, daß beide nach stöchiometrischen Verhältnissen sich verbinden. Die Entgiftung des Toxins wird vielmehr in den meisten Fällen so erfolgen, daß die Toxin-

[1]) Es liegt auch nahe, an die Abstimmung der Kräfte im isoelektrischen Punkte zu denken, sowie an die Spezifität der Konzentrationen bei den Kolloidflockungen. (Vgl. meinen Aufsatz über Immunität und Anaphylaxie, Münch. med. Wochenschr. 1912, Nr. 19.)

[2]) Vgl. auch weiter oben Vergiftung und Entgiftung von Fermenten, S. 282.

teilchen zu ultramikroskopischen, mikroskopischen und okular sichtbaren Teilchen zusammentreten, und in dem Maße, in welchem diese Aggregation fortschreitet, wird das System mehr und mehr entgiftet.

Adsorptionen zwischen Toxin und Antitoxin auf Grund eines etwa vorhandenen elektrochemischen Gegensatzes sollen keinesfalls geleugnet werden. Sie sind aber eine Sekundärerscheinung und nicht die Quintessenz des Entgiftungsprozesses.

Ein großer Teil der Vorgänge, welcher P. Ehrlich veranlaßte, zu den mannigfaltigsten „Toxinbildungen" seine Zuflucht zu nehmen, erscheint in einem sehr einfachen physikalischen Lichte, wenn man bedenkt, daß die Vergiftungs- und Entgiftungskurven keine geraden Linien sind.

Man vergleiche beispielsweise die Vergiftungskurve von Wollviolett durch Kokainchlorhydrat (S. 276 und 282). Der Kurvenverlauf ist zunächst annähernd geradlinig, die Vergiftung erfolgt proportional der Giftmenge, dann aber verläuft die Kurve parabolisch, und ein weiterer Giftzusatz bewirkt keine weitere Steigerung der Vergiftung. Fügen wir zu 10 ccm Wollviolett so viel Tropfen Kokainchlorhydrat, daß die stalagmometrische Tropfenzahl etwa 72 Tropfen beträgt (Wasser = 49,9 Tropfen) und fügen wir alsdann tropfenweise eine etwa 0,5 prozentige Tanninlösung hinzu, so bewirkt der Zusatz der ersten Tropfen des — Antitoxins — Tannins keine Entgiftung aus Gründen, die sich aus der parabolischen Gestalt der Vergiftungskurve ergeben. Wenn diese Kurve, wie es zuweilen der Fall ist, ein Maximum hat, so kann der Zusatz der — ersten — Antitoxinmengen sogar vergiftend anstatt entgiftend wirken, ein Fall, der in der Immunitätslehre sehr wohl bekannt ist. Hätten wir es beim Kokain nicht mit einer klar definierbaren Verbindung zu tun, so würden die Vertreter einer chemischen Seitenkettentheorie die Bildung von Kokain-Toxoiden zur Erklärung heranziehen, denen ähnliche hypothetische Eigenschaften zugeschrieben würden als beispielsweise den Toxoiden des Diphtheriegiftes.

Bedenkt man, daß die Giftkurven keine geraden Linien sind, so zeigt sich, wie wenig zwingend für den Physiker die Schlüsse der Verfechter der Seitenkettentheorie in dieser Beziehung sind. Vergleiche weiteres hierüber die erwähnte Abhandlung von mir, auch den Aufsatz über Immunität und Anaphylaxie in der Münch. med. Wochenschr. 1912, Nr. 19.

19. Die Theorie der Giftwirkungen von A. P. Mathews.

In amerikanischen Zeitschriften[1]) hat A. P. Mathews eine physikalische Theorie der Giftwirkungen veröffentlicht, welche, obwohl von einem ganz anderen Gedankengange ausgehend, eine so vielfache Uebereinstimmung mit der meinigen zeigt, daß ich nur bedauere, erst nach Veröffentlichung meiner vorläufigen Mitteilungen auf diese Theorie aufmerksam geworden zu sein. Die nachträgliche Kenntnisnahme von A. P. Mathews' Arbeiten hat mich aber gerade deshalb so sehr erfreut, weil nichts mehr geeignet ist, den richtigen Kern, der neuen Anschauungen innewohnt, zu beweisen, als wenn mehrere Forscher auf verschiedenen Wegen zu dem nämlichen Ergebnisse gelangen. Gern verschmerze ich es daher, wenn ich in gewissen Punkten A. P. Mathews die Priorität zuerkennen muß.

A. P. Mathews betrachtet die Ionen als kleine bewegliche Elektroden von entgegengesetzter Wirkung mit einer bestimmten Anzahl von Ladungen und einem bestimmten Potential. Dieses Potential ist es, welches, wie A. P. Mathews mit Recht und in vollem Einklang mit mir[2]) betont, in erster Linie die physiologischen Wirkungen bedingt, weniger aber die Valenz, welche von J. Loeb allzusehr in den Vordergrund gesetzt wurde. A. P. Mathews stellt nun die Giftwirkung von namentlich Metallsalzen nach verschiedenen Methoden fest, wie Untersuchung der Entwicklungshemmung befruchteter Fischeier (von Fundulus heteroclitus), ferner Einfluß auf die Nervenreizung; auch Untersuchungen von anderen Forschern werden herangezogen wie von Mc. Guignard l. c. über die Vergiftung der Distase usw.

Die Versuche mit Fischeiern führen zu folgenden Ergebnissen in bezug auf die geringste Giftdose, welche auf die Entwicklung der Eier verhängnisvoll wirkte:

$AgNO_3$	$^1/_{90000}$ n	$ZnCl_2$	$^1/_{800}$ n	$AlCl_3$	$^1/_8$ n
$HgCl_2$	$^1/_{50000}$ „	$NiCl_2$	$^1/_{15}$ „	$SrCl_2$	$^2/_8$ „
$AuCl_3$	$^1/_{20000}$ „	$CoCl_2$	$^1/_{12}$ „	$BaCl_2$	$^4/_8$ „
$CuCl_2$	$^1/_{15000}$ „	$FeCl_2$	$^1/_{10}$ „	$MgCl_2$	$^{44}/_{80}$ „
$CdCl_2$	$^1/_{12500}$ „	$MnCl_2$	$^1/_4$ „	$NaCl$	$^4/_8$ „
$PbC_2H_3O_2$	$^1/_{5000}$ „	$LiCl$	$^1/_4$ „	NH_4Cl	$^5/_8$–$^6/_8$ n
$FeCl_3$	$^1/_{4000}$ „	$CaCl_2$	$^2/_7$ „	KCl	$^6/_8$ n
HCl	$^1/_{8000}$ „				

Aehnlich sind die Reihen, welche sich aus den anderen Versuchen ergeben.

[1]) A. P. Mathews, Amer. Journ. of physiol. **10**, 291, und **11**, 455 (1904); **12**, 419, und **14**, 203 (1905); siehe ferner Mc. Guignard, ebenda **10**, 444 (1904), und Woodruff und Bunzel, ebenda **25**, 190 (1909–1910).

[2]) J. Traube, Pflüger's Archiv **140**, 113 (1911). A. P. Mathews sagt l. c. **11**, 495: „The jons are minute freely moving electrodes of different voltages."

A. P. Mathews weist nun hin auf die Uebereinstimmung dieser Reihe der Kationen mit der Reihe der Zersetzungsspannungen bezw. Lösungstensionen nach N. T. M. Wilsmore[1]) und er nimmt an, daß die Zersetzungsspannung oder Haftintensität ein Maß der Giftwirkung der Ionen ist.

Die Reihe der Zersetzungsspannungen der Kationen für normale Konzentrationen ist: Ag, Hg, Cu, Fe_{III}, Pb, H, Ni, Co, Cd, Zn, Mn, Al, Mg, Sr, Ca, K.

Abgesehen von einigen geringeren Abweichungen ist das Kadmium das einzige Element, welches in erheblicherem Maße abweicht.

A. P. Mathews ist nun unter Berufung auf Wo. Pauli's bekannte Arbeiten der Ansicht, daß die physiologische Wirkung eines Salzes von der Summe der Lösungstensionen seiner Ionen (beide positiv genommen) abhängt, und auf Grund dieser Annahme leitet er einen einfachen mathematischen Ausdruck ab, welcher als quantitatives Maß der Giftwirkungen gelten soll. So interessant aber jener erste Versuch nach dieser Richtung auch sein mag, so ist doch die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung hier noch mangelhaft.

Auch die Flockungserscheinungen wurden von A. P. Mathews vom Standpunkte seiner Theorie aus eingehend erörtert. Für gekochtes Eieralbumin ergibt sich die Flockungsreihe:

$$AgNO_3, CuCl_2 > HgCl_2 > PbCl_2 > CdCl_2 > HCl, ZnCl_2 > AlCl_3 > NiCl_2 > CoCl_2 > MnCl_2 > CaCl_2 > BaCl_2 > SrCl_2 > MgCl_2.$$

Die folgenden Sätze zeigen, wie vortrefflich A. P. Mathews Ansichten über die Wirkung von Giften, Toxinen und Fermenten mit den meinigen[2]) übereinstimmen.

A. P. Mathews[3]) sagt: „What determines the action of a ferment or a toxine, if my conclusions here outlined are correct, is neither chemical composition, nor chemical structure, but a certain electrical or physical condition of the molecule or atom, a condition which may be the same or closely singular in substances which chemically are totaly different" und an anderen Stellen[4]): „The ferments are bodies of very high potential or low solution tensions" und „They should

---

1) Vgl. W. Nernst, Theoret. Chem., 4. Aufl. (Stuttgart 1903), 712; vgl. auch A. P. Mathews, l. c.

2) Vgl. u. a. Zeitschr. f. Immun. 9, 246 (1911). Pflüger's Archiv und Biochem. Zeitschr.

3) A. P. Mathews, l. c. 10, 320 (1904).

4) A. P. Mathews, l. c. 10, 450, sowie 11, 455.

be classified not by there chemical nature, but by the voltage necessary to relieve them of these charges" .... „The chemical composition of the jon is of little importance compared with the importance of the electrical condition."

In nahezu denselben Worten habe ich wiederholt meine Ansichten über die Wirkung von Fermenten und Toxinen mitgeteilt[1]), und ich muß gestehen, daß mir die Uebereinstimmung mit A. P. Mathews um so willkommener ist, als meine diesbezüglichen Ansichten anscheinend mehr Stillschweigen oder Widerspruch als Zustimmung gefunden haben.

Die Theorie, welche von mir herrührt, hat vor derjenigen von A. P. Mathews das voraus, daß sie von weit allgemeineren Gesichtspunkten ausgeht. Die Haftintensität oder der Haftdruck wurde von mir herangezogen, nicht nur um eine Theorie der Gift- und Fermentwirkungen zu begründen, sondern jene Größe war der von J. H. van t'Hoff und S. Arrhenius nicht berücksichtigte Potentialfaktor der Lösungsenergie, welcher das gesamte Verhalten der gelösten Stoffe mitbedingt. Gleich A. P. Mathews führe ich denselben auf elektrische Kräfte zurück[2]). Auch für mich sind gelöste Ionen kleine Elektroden mit bestimmtem Potential und einer bestimmten Anzahl von Ladungen, aber — und das ist der Vorteil meiner weit allgemeineren Anschauungen — während A. P. Mathews nur von der elektrochemischen Haftintensität Le Blanc's ausgeht[3]), ging ich von der Oberflächenspannung aus und zeigte, daß sich die Reihe der Zersetzungsspannungen aus Oberflächenkräften und den allerverschiedensten sonstigen Eigenschaften gelöster Stoffe annähernd berechnen läßt.

Dieser Umstand führte mich u. a. auf die Identifizierung von Oberflächenkräften und elektrischen Kräften (siehe auch letztes Kapitel dieser Mitteilung).

Die besondere in dieser Abhandlung besprochene Untersuchung der physikalischen Zustandsänderungen von Kolloidlösungen führte mich zu meiner Gifttheorie, die sich vielfach mit A. P. Mathews Ansichten deckt, in einigen Punkten unterscheidet, aber doch auch umfassendere Gesichtspunkte eröffnet, als die enger begrenzte Theorie A. P. Mathews.

---

[1]) J. Traube, Biochem. Zeitschr. **10**, 402 (1908).

[2]) J. Traube, Pflüger's Archiv **140**, 113 (1911).

[3]) Auch die Nichtleiter haben einen Haftdruck (vgl. Pflüger's Archiv **132**, 520 (1910).

Die Größe der Zustandsänderungen der Systeme ist nach mir ein Maß der Vergiftung; diese Zustandsänderungen der verschiedenen Systeme durch zugesetzte Stoffe gehen für die verschiedenen Systeme annähernd parallel, wenn man nur dem elektrochemischen Zustande der Systeme Rechnung trägt. Für die Giftwirkung ist, wie bei A. P. Mathews, der wesentlichste Faktor der Haftdruck; nur berechnete ich den Haftdruck aus Oberflächenspannungen usw., A. P. Mathews aus Zersetzungsspannungen. Nach A. P. Mathews und Wo. Pauli's Untersuchungen sind an den Zustandsänderungen von Eiweiß beide Ionen eines Salzes beteiligt. Dieses gilt aber anscheinend nur für amphotere Kolloide. Bei meinen Farbstofflösungen (Nachtblau, Wollviolett usw.) wirkt im wesentlichen nur das eine elektrisch entgegengesetzte Ion, und bei der Ableitung seiner Gleichungen dürfte A. P. Mathews doch von auch biologisch nur teilweise zutreffenden Voraussetzungen ausgegangen sein. Alles in allem betrachtet bleibt aber die Koizidenz der Ansichten von A. P. Mathews und mir um so bemerkenswerter, als der Weg, welcher uns zusammenführte, ein so verschiedener war.

20. Theorie der Arzneimittelwirkungen.

Die Mitteilungen der vorliegenden Arbeit sind für die Pharmakologie und Therapie wohl nicht ohne Bedeutung.

Da die meisten Heilmittel in erster Linie physikalische Wirkungen auslösen, so muß verlangt werden, daß die Pharmakologie ihr rein chemisches Gewand abstreift und physikalischen Wirkungen der Arzneimittel, wie Aenderungen der Oberflächenspannung, aggregierenden (flockenden) und desaggregierenden (entflockenden) Wirkungen usw., die ernsteste Aufmerksamkeit schenkt.

Nach den Feststellungen dieser Arbeit wird die moderne Theorie der Heilmittelwirkungen dualistischer Natur sein müssen.

Wie von mir und anderen gezeigt wurde, kann es keinem Zweifel unterliegen, daß in erster Linie Kationen auf anionische Kolloide und Anionen auf kationische Kolloide verändernd wirken[1]).

Dieser Fundamentalsatz ist bisher in der wissenschaftlichen Heilmittellehre vollständig vernachlässigt worden.

[1]) Ueber die Möglichkeit der Wirkung beider Ionen auf amphotere Kolloide vgl. den letzten Abschnitt dieser Arbeit.



Blut, Protoplasma und die meisten sonstigen Körperflüssigkeiten enthalten zum Teil kationische, zum Teil anionische Kolloide. Ebenso sind die pathologischen Produkte, welche bei den verschiedenen Krankheiten im Blute kreisen, teils kationischer, teils anionischer Natur, ja selbst die Krankheitserreger, Bazillen, Protozoen usw. sowie Zellgebilde, wie rote und weiße Blutkörperchen, kann man als vorwiegend kationisch oder anionisch bezeichnen, je nachdem sie im elektrischen Felde nach der Kathode oder Anode wandern.

Wenden wir hiernach ein anionisches Heilmittel an, wie Salizylsäure oder Aspirin, so wirkt dasselbe ganz gewiß nicht flockend — weder ultramikroskopisch noch okular sichtbar — auf dieselben Krankheitsprodukte, auf welche etwa das Antipyrin oder das Chinin wirkt; das Urotropin wirkt als solches sicherlich nicht vorteilhaft gegenüber etwa vorhandenen kationischen Krankheitsprodukten oder deren Erzeugern; die Gerbsäure reagiert nicht auf solche Fäulnisprodukte im Darm, welche durch die Basen des Opiums physikalisch beeinflußt werden, und wie wir weiter unten sehen werden, wirkt das wesentlich kationische Salvarsan so wenig auf Anionen als auch anionische Spirochätenprodukte), daß es die alten Antiluetika Schwefel, Jod und vor allem das Quecksilber, welche vorwiegend kationisch wirken, ganz gewiß nicht entbehrlich macht.

Wir können sogar noch weiter gehen.

Nach bekannten Methoden verwendet man in der Histologie vielfach zum Färben Gemische eines sauren und basischen Farbstoffes, weil man erkannt hat, daß beispielsweise von den Gebilden des Protoplasmas die einen besser durch den einen Farbstoff, die anderen besser durch den zweiten Farbstoff angefärbt werden. Je nachdem der basische oder saure Farbstoff besser haftet, können wir auf ein mehr anionisches oder kationisches Verhalten der gefärbten Zellwandung schließen. Von derartigen Betrachtungen ausgehend, haben V. Henri und Frl. Cernovodeaux[1]) festgestellt, daß Bazillen (beispielsweise Staphylokokken), welche nach der Anode wandern, besser durch basische Farbstoffe (Methylenblau, Thionin) und solche, welche nach der Kathode wandern (Dysenterie-Flexnerbazillus), besser durch saure Farbstoffe (Fuchsin) angefärbt werden.

Nach J. Commandon[2]) bewegen sich — vermutlich wegen des großen Lezithingehaltes ihrer Hülle — rote Blutkörperchen im elektrischen

[1]) Compt. rend. de la Soc. de Biol. 2, 200 (1906).
[2]) J. Commandon, Vortrag Kaiser Friedrich-Haus, Berlin (Febr. 1911).

Felde nach der Anode. Dementsprechend ist nach S. 295 dieser Mitteilung deren Verhalten gegenüber flockenden Salzkationen und Salzanionen mehr anionisch als kationisch.

Also auch bei der Wirkung von Farbstoffen, Heilmitteln usw. auf Zellen ist zwar nicht ausschließlich (s. letztes Kapitel), aber doch in erster Linie das elektrophysikalische Verhalten maßgebend.

Von solchen Betrachtungen war aber meines Wissens in der Pharmakologie bisher nie die Rede.

Trypanosomen wandern nach der Kathode[1]). Dementsprechend finden wir, daß gegen die Schlafkrankheit anodische Heilmittel vorzugsweise wirksam sind, wie Atoxyl oder Trypanrot, weniger dagegen Salvarsan oder Methylenblau.

Gegen Malaria finden wir im Gegensatz hierzu kationische Heilmittel am wirksamsten: Chinin, Methylenblau und Salvarsan. Wir kennen leider noch nicht das Verhalten der verschiedenen Malariaparasiten im elektrischen Felde, aber die Prognose dürfte zutreffen, daß dieselben nach der Anode wandern.

Die Spirochaeta pallida, der Erzeuger der Syphilis, wandert, wie mir J. Commandon, Paris, schrieb, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes anscheinend in sehr geringem Maße (très faiblement) in der Richtung der Anode. Sie verhält sich hiernach fast gleichmäßig kationisch wie anionisch. Diesem Verhalten entsprechend sind bei der Syphilis sowohl kationische Heilmittel wie Salvarsan, als wesentlich solche anionischer Wirkung wie Quecksilber (vgl. S. 259 u. 260), Jod- und Schwefelionen wirksam[2]). Es wäre ebenso wichtig als interessant, auch bei den verschiedenen pathogenen Bazillenarten aus der Wanderungsrichtung im elektrischen Felde[3]) auf die Heilmittelwirkung zu schließen. Der Wahl der in Betracht kommenden Heilmittel könnten dadurch engere Grenzen gezogen werden.

Die praktische Bedeutung dessen, was hier gesagt wurde, liegt auf der Hand.

Ueberall da, wo es gilt, Krankheitsprodukte aus dem Blute oder anderen Körperflüssigkeiten fortzuschaffen, sowohl kationischer wie anionischer Natur, wird man gut tun, Gemische anzuwenden, also etwa gegen Influenza Pyramidon + Aspirin, gegen Blasenleiden Urotropin

[1]) Vergl. J. Commandon ebenda.

[2]) Vgl. J. Traube, Therapie der Syphilis. D. med. Woch. 1911, Nr. 7.

[3]) Vgl. J. Commandon, l. c., ferner Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 385 (1909); ferner F. Neißer und U. Friedemann, Münch. med. Woch. 1904, Nr. 19, und Russ. Proc. Roy Soc. **81**. Versuche nach dieser Richtung sind im Gange.

+ Aspirin, für die Mundantisepsis Kalzium- oder Aluminiumsalze + Kaliumchlorat oder- rhodanat, gegen Syphilis Quecksilber und Jod + Salvarsan.

In der Farbstofftechnik und histologischen Farbtechnik wendet man seit längeren Zeiten, je nachdem man es mit anionischen oder kationischen Farbstoffen zu tun hat, als fixierende Beizen (s. folgendes Kapitel) Kationen, wie Aluminium und andere mehrwertige Metalle, oder aber Anionen, wie Gerbsäure, Rhodansalze, auch in der histologischen Färbepraxis Jodkalium und Quecksilberchlorid an, in der wissenschaftlichen Pharmakologie und Therapie hat man aber bisher diese wichtige Zweiteilung der Heilmittel unbeachtet gelassen. Man verfährt hier so, wie ein Farbtechniker verfahren würde, wenn er bei basischen wie sauren Farbstoffen die gleichen Beizen anwenden würde!

Wenn beispielsweise für die Hygiene des Mundes von der einen Seite Kaliumchlorat oder Kaliumrhodanat empfohlen werden, so ist dies ganz richtig, denn nach S. 248 wirken die Anionen ClO_3 und mehr noch CNS in hervorragendem Maße antiseptisch auf kationische Krankheitserreger und deren Stoffwechselprodukte, auf der anderen Seite haben sich aber nach dieser Richtung Kalzium- und Aluminiumsalze bewährt, sind doch die mehrwertigen Jonen Ca und Al par excellence befähigt, schädliche Anionen zu flocken. Die praktische Folgerung, welche man hieraus zieht, ist die zweckmäßige Verwendung derartiger Gemische.

Die Pharmakologie hat es sich bisher zur Aufgabe gemacht, möglichst einheitliche reine Arzneimittel zu verwenden.

Dieser Standpunkt dürfte nach allem nunmehr eine sehr erhebliche Einschränkung erfahren.

1. Wir fanden, daß viele Arzneimittel wegen des elektrochemischen Gegensatzes der Wirkungen entweder aus zwei Komponenten bestehen sollen oder aus Mischungen eines anionischen und kationischen Arzneimittels.

2. Wir finden ferner, daß viele Arzneimittel deshalb in Form von Mischungen zu verabreichen sind, weil sich gezeigt hat, daß aus physikalischen Gründen oft selbst kleine Beimengungen verstärkend auf Heilmittel wirken.

Hierher gehören die Beobachtungen von O. Gros und Laewen, von S. von Prowazek und mir über die Verstärkung der Alkaloidwirkungen durch Zusatz von Alkalien (vgl. w. o. S. 301), ferner von Schleich,

J. Bürgi[1]), H. Fühner usw. über die verstärkende Wirkung gemischter Narkotika, von K. Spiro und Scheuerlen[2]) über die verstärkende Wirkung von Salzen zu Antiseptizis. Sicherlich wird die nächste Zukunft nach dieser Richtung noch weitere Erkenntnisse bringen.

3. Wir fanden ferner (S. 280 u. f.), daß man vergiftete kolloide Systeme, ohne daß sichtbare Fällungen erfolgen, durch Zusätze geeigneter Gegengifte, so beispielsweise durch Alkaloide vergiftetes Wollviolett mittels verdünnten Tannins, Quecksilber-Nachtblau mittels Jodkalium und Quecksilber-Fermentlösungen mittels Schwefelkaliums wieder entgiften kann.

Haben wir deshalb beispielsweise einen Alkaloidextrakt, welcher, wie dieses oft der Fall sein wird, ein wenig gerbstoffhaltig ist, so ist dieselbe Alkaloidkonzentration hier weit weniger giftig, als etwa bei Anwendung des reinen Alkaloids, ganz abgesehen von den gegenseitigen Beeinflussungen etwa gleichzeitig vorhandener Alkaloide oder Salzionen. Man soll sich daher in manchen Fällen sehr wohl überlegen, ob mit der Gewinnung und Verabreichung der reinen Alkaloidbase auch ein therapeutischer Fortschritt verbunden ist.

Heilmittel, welche wie Quecksilbersalze, Jodkalium, Salvarsan, Chinin, Salizylsäure usw. die Aufgabe haben, Krankheitsprodukte aus dem Blute und dem übrigen Körper zu entfernen, sind im physikalischen Sinne sämtlich durch ihr vorzügliches Flockungsvermögen charakterisiert, wobei nochmals darauf hingewiesen werden mag, daß es zur Entgiftung eines Systems keiner okular sichtbaren Flockung bedarf, sondern daß auch eine ultramikroskopische und mikroskopische Flockung genügt.

Quecksilberchlorid und Jodkalium flocken kationische Stoffe vorzüglich — ersteres allerdings vielfach nur ultramikroskopisch und mikroskopisch —; Salizylsäure verdankt ihre antiseptische Wirkung im Gegensatz zu ihren Isomeren offenbar nur ihren flockenden Eigenschaften; Chinin ist das flockende Alkaloid par excellence, es flockte Wollviolett, Lezithin, Galle, Kaolin, Pikrinsäure usw. Nichts ist natürlicher, als daß wir die flockende Eigenschaft des Chinins für seine therapeutische Wirkung als in erster Linie ausschlaggebend ansehen. Ganz dasselbe gilt für das Salvarsan.

Man sollte mit dem Ausdruck: das betreffende Heilmittel wirkt spezifisch gegen die und die Krankheit, doch ein wenig vorsichtig sein.

---

1) J. Bürgi, D. med. Woch. 9. Febr. 1911.

2) K. Spiro und Scheuerlen, Münch. med. Wochenschr. 1, 81 (1897).

Salvarsan[1]) wirkt in den geringsten Mengen flockend auf Wollviolett, Lezithin, Kaolin, Pepton, Galle, Pikrinsäure, sowie vor allem auf Blutserum. Demgegenüber bewirken wegen ihrer anionischen Natur Atoxyl, Jodatoxyl, Arsazetin, Phenylarsinsäure, Hektin usw. keine Flockungen weder mit Wollviolett noch mit Pferdeserum. Auch die kationische Verbindung Triamidophosphinoxyd flockte weder Pferdeserum noch Wollviolett, wohl aber zeigte eine kationische Arsenverbindung, das salzsaure Arsendimethylamidobenzol, ein ausgezeichnetes Flockungsvermögen. In Anbetracht dieses Umstandes[2]) ist die Be-

[1]) 2 Tropfen 2 prozentigen Salvarsans flockten in starkem Maße 10 ccm 1 prozentigen Lezithins, ebenso auf das Zehnfache verdünnte Schweinegalle; 5 Tropfen ergaben eine starke Flockung mit 10 ccm 0,2 prozentigen Peptons und 0,4 prozentigen Kaolins; 1 Tropfen 1 prozentigen Salvarsans färbte bereits 10 ccm einer 0,2 prozentigen Pikrinsäurelösung milchig; 5 Tropfen 0,2 prozentigen Salvarsans flockten 10 ccm 0,2 prozentigen Wollvioletts, und ebenso wurden 3 ccm Rinderserum sowie Pferdeserum durch 1 Tropfen 2 prozentigen Salvarsans stark geflockt. Nicht geflockt wurde eine 0,2 prozentige Albuminlösung.

[2]) Die folgenden Oberflächenspannungen wurden gemessen (arsenigsaures Kali + Nachtblau siehe S. 250):

						Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2 proz.	Nachtblau	+ 5 Tr.	5 proz.	Kakodylsäure .	57,7,	1 Tr. T.K.-Tropfgl. 0,09 ccm
10 „	0,2 „	„	+15 „	5 „	„ .	57,5	
10 „	0,2 „	„	+ 3 „	2 „	Arsazetin . . .	59,3,	1 „ „ 0,100 „
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	2 „	„ . . .	60,2	
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	0,2 „	Salvarsan . . .	56,6,	1 „ „ 0,090 „
10 „	0,2 „	„	+10 „	0,2 „	„ . . .	54,2	(vgl. D. med. Woch. 1911, 7)
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	1 „	Phenylarsinsäure	59,0,	1 Tr. T.K.-Tropfgl. 0,09 ccm
10 „	0,2 „	„	+15 „	1 „	„	60,2	
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	0,2 „	Dibromatoxyl .	58,6,	1 „ „ 0,090 „
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	1 „	Jodatoxyl . . .	65,3,	1 „ „ 0,100 „
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	1 „	Jodamidoatoxyl .	60,6,	1 „ „ 0,100 „
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	0,3 „	salzs. p-Amidophenylarsinoxyd	59,3,	1 „ „ 0,085 „
10 „	0,2 „	„	+ 1 „	1 „	Hektin	62,2,	1 „ „ 0,090 „
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	1 „	„	63,3	
10 „	0,2 „	„	+15 „	1 „	„	50,0,	Flockung
10 „	0,2 „	Wollviolett	. . . . . .		. . . . . .	54,2–55,2	
10 „	0,2 „	„	+ 5 Tr.	2 proz.	Arsazetin . . .	55,2	
10 „	0,2 „	„	+10 „	1 „	Dribromatoxyl .	54,7	
10 „	0,2 „	„	+10 „	1 „	Jodatoxyl . . .	54,85	
10 „	0,2 „	„	+10 „	1 „	Jodamidoatoxyl .	54,65	
10 „	0,2 „	„	+10 „	1 „	Phenylarsinsäure	56,5	
10 „	0,2 „	„	+10 „	1 „	Hektin	55,1	
10 „	0,2 „	„	+ 1 „	2 „	Salvarsan . . .	53,5,	Flockung
10 „	0,2 „	„	+ 5 „	2 „	„ . . .	50,2,	starke Flockung

hauptung gewiß nicht unberechtigt, daß die als „spezifisch“ bezeichneten Wirkungen des Salvarsans, die sich bekanntlich auf recht verschiedene Krankheiten erstrecken — zum erheblichen Teil[1]) — auf dessen im wesentlichen kationische sowie flockende Wirkungen zurückzuführen sind. Wenn man weitere kationische und flockende Verbindungen des Arsens und vielleicht auch des Phosphors herstellt, so wird man voraussichtlich finden, daß gerade unter diesen Verbindungen manche kaum weniger spezifisch auf die Spirochäten wirken als das Salvarsan. Das Verdienst desjenigen, welcher uns um dieses wertvolle Heilmittel bereichert hat, soll hierdurch gewiß nicht geschmälert werden, nur der Begriff der Spezifität auf dem Gebiete der „Chemotherapie“ sollte, wie mir scheint, vielleicht etwas eingeschränkt, vor allem aber auf physikalische Ursachen zurückgeführt werden. Daß das im wesentlichen kationisch wirkende Salvarsan die alten wesentlich anionischen Antiluetika Hg, J und S nicht entbehrlich macht, wurde von mir in einer besonderen Veröffentlichung: Zur Therapie der Syphilis (D. med. Woch. 1911, Nr. 7), bereits erörtert.

					Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2proz. Wollviolett	+ 2 Tr.	1proz.	Arsendimethylanilinchlorhydrat	60,2	($AsC_6H_4N[CH_3]_2$)
10 „	0,2 „ „	+ 4 „	1 „	do.	65,8	durchscheinend
10 „	0,2 „ „	+ 5 „	1 „	do.		starke Flockung
10 „	0,2 „ „	+ 1 „	0,4 „	Triphenylarsinoxyd, salzs. . .	57,2	
10 „	0,2 „ „	+ 5 „	0,4 „	do.	59,9	
10 „	0,2 „ „	+30 „	0,4 „	do.	64,5	völlig klar
10 „	0,2 „ „	+10 „	0,25 „	Triamidophenylphosphinoxyd, salzs.	56,7	
10 „	0,2 „ „	+30 „	0,25 „	do.	56,85	völlig klar

Die Präparate verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Herren Professor A. Michaelis, Rostock, sowie F. Blumenthal, Berlin.

Die Tabellen zeigen, daß mehrfach die Giftigkeit der Arsenverbindungen der Vergiftung der Farbstoffsysteme keineswegs parallel ist. Manche Arsenverbindungen erscheinen nach ihren Oberflächenspannungsänderungen weniger giftig, als sie in Wirklichkeit sind. Es hängt dies gewiß mit dem Umstande zusammen, daß nach F. Blumenthal (D. med. Woch. 1910, 49) die Arsenverbindungen weniger Blutgifte sind und mehr lokale Wirkungen ausüben, wie akute Nephritis, Hämorrhagien der Schleimhäute des Darms und allgemeine Hyperämie der Organe. Am bemerkenswertesten ist die im wesentlichen kationische Wirkung des Salvarsans, denn die Aenderungen der Oberflächenspannung der Nachtblaulösungen sind im wesentlichen auf die Salzsäurewirkung zurückzuführen.

[1]) Daneben dürfte noch eine gewisse Abstimmung der Oberflächenkräfte in Betracht kommen. Vgl. meine Ausführungen S. 309 u. f.

Die von J. Bürgi, F. Blumenthal u. a. (l. c.) festgestellte Tatsache, daß eine auf mehrere Male verteilte Dosis eines giftigen Arzneimittels häufig giftiger wirkt als die einmalige Verabreichung, wurde bereits auf S. 308 ursächlich behandelt; auch die Gewöhnung von Menschen sowie kleineren Organismen an bestimmte Gifte (Morphin, Atoxyl usw.) hat vom Standpunkte der Erörterungen dieser Arbeit über die Giftwirkungen keine Schwierigkeiten, und ebenso werden sich allmählich die Wege finden, um die lokalen Wirkungen der Arzneimittel verstehen zu lernen (vgl. S. 307 und 308), sowie meine demnächst in der Biochem. Zeitschr. erscheinende Theorie der lokalen Alkaloidwirkungen.

Die physikalischen Aenderungen der Farbstoffsysteme (Nachtblau und Wollviolett) lassen, wenn man mit der nötigen Vorsicht verfährt, wichtige Schlüsse zu in bezug auf die Zusammensetzung, Giftigkeit und Art der Wirkung der Arzneimittel. Ein weiteres Studium in dieser Richtung wird es auch ermöglichen, manches Heilmittel in seine Komponenten zu zerlegen, um unter Umständen die Wirkungen schädlicher Nebenbestandteile auszuscheiden.

Einige Versuche mögen mein Vorgehen erläutern.

Albert's Remedy (Gichtmittel)

					Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2	prozentiges	Wollviolett	+ 1 Tr. A. R.	57,4	
10 „	0,2	„	„	+ 5 „ „ „	60,7	
10 „	0,2	„	„	+20 „ „ „	62,4	
10 „	0,2	„	Nachtblau	. . . . .	58,55	
10 „	0,2	„	„	+ 1 Tr. A. R.	50,5	
10 „	0,2	„	„	+ 2 „ „ „	49,9	starke Flockung

Das außerordentliche Flockungsvermögen gegenüber dem Nachtblau konnte nur auf die Gegenwart eines der Anionen J, CNS oder ClO_4 zurückzuführen sein (vgl. S. 248). Hiervon kam nur Jod in Betracht, und in der Tat erfuhr ich später, daß das Mittel Jodkalium enthält.

Aspirin

1 Tropfen $^1/_{90}$ mol. T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

					Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2	prozent.	Nachtblau	+ 1 Tr. $^1/_{90}$ mol. Aspirin	60,2	
10 „	0,2	„	„	+ 3 „ $^1/_{90}$ „ „	62,0	
10 „	0,2	„	„	+10 „ $^1/_{90}$ „ „	64,5	
10 „	0,2	„	„	+30 „ $^1/_{90}$ „ „	68,6	
10 „	0,2	„	„	+50 „ $^1/_{90}$ „ „	70,1	völlig klar

Natriumsalizylat

1 Tropfen $^1/_{10}$ n T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

	Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm 0,2 prozentiges Nachtblau + 1 Tr. $^1/_{10}$ n . .	60,1	
10 „ 0,2 „ „ + 3 „ $^1/_{10}$ „ . .	55,5	
10 „ 0,2 „ „ + 4 „ $^1/_{10}$ „ . .	50,4	Flockung

Vergleicht man hiermit noch die Kurve der Salizylsäure (S. 262), so ist man überrascht über den so verschiedenen Verlauf. Vielleicht hängt hiermit eine verschiedene Wirkungsart der beiden Arzneimittel zusammen.

Tinct. Opii simpl.

1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,045 ccm

	Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm 0,2 prozentiges Wollviolett + 2 Tr. T. O.	63,0	
10 „ 0,2 „ „ + 5 „ „ „	64,8	
10 „ 0,2 „ „ +10 „ „ „	65,15	
10 „ 0,2 „ „ +30 „ „ „	64,4	starke Flockung
10 „ 0,2 „ Nachtblau + 5 „ „ „	60,2	
10 „ 0,2 „ „ +10 „ „ „	62,1	
10 „ 0,2 „ „ +15 „ „ „	62,75	
10 „ 0,2 „ „ +20 „ „ „	57,0	starke Flockung

Ein Vergleich mit der Kurve des Morphins (S. 275) zeigt, daß das Opium andere giftigere, darunter flockende Alkaloide enthält, ebenso spricht das Verhalten gegen Nachtblau in Uebereinstimmung mit der Erfahrung für das Vorhandensein einer Säure.

Das Stalagmometer dürfte geeignet sein, annähernd den Gesamtalkaloidgehalt einer Opiumtinktur zu bestimmen, ebenso ermöglicht es Gehaltsbestimmungen von Nikotin und zahlreichen anderen Alkaloiden.

Setzt man zu einer mit 10 Tropfen Opium vergifteten Wollviolettlösung von der Tropfenzahl 65,15 5 bzw. 10 Tropfen 2prozentiges Tannin, so wird das völlig durchsichtig bleibende Farbstoffsystem entgiftet (vgl. S. 282), wie die Tropfenzahlen 57,8 bzw. 55,8 beweisen. Diese Tatsache dürfte therapeutisch um so weniger bedeutungslos sein, als sich vielleicht die Verabreichung geeigneter Mischungen von Tannin und Opium um so mehr empfiehlt, als ja auch ein elektrochemischer Gegensatz der Wirkungen statthat.

Wie ich in einer demnächstigen Arbeit (Biochem. Zeitschr.) zeigen werde, lassen sich die Wirkungen des Opiums auch verstärken durch Zusatz von Natriumkarbonat.

Pantopon

1 Tropfen 1 prozentiger Lösung T. K.-Tropfglas = 0,07 ccm

								Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2 prozent.	Wollviolett	+ 2	Tr.	1 prozent.	Pant.		62,5	
10 „	0,2 „	„	+ 5	„	1 „	„		65,4	
10 „	0,2 „	„	+15	„	1 „	„		64,4	
10 „	0,2 „	„	+30	„	1 „	„		64,8	Flockung
10 „	0,2 „	Nachtblau	+ 5	„	1 „	„		57,4	
10 „	0,2 „	„	+15	„	1 „	„		53,8	
10 „	0,2 „	„	+30	„	1 „	„		51,5	völlig klar

Bleibt auch bei weiterem Zusatz klar.

Die in Pantopon vorhandene Säure verhält sich nicht wie die in Opium vorhandene.

Rhabarbertinktur

1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,060 ccm

				Stalagm. Tropfenglas	
10 ccm	0,2 prozentiges	Wollviolett	. . . . .	55,2	
10 „	0,2 „	„	+10 Tr. Rhab.	58,7	
10 „	0,2 „	Nachtblau	. . . . .	59,7	
10 „	0,2 „	„	+ 5 Tr. Rhab.	62,1	
10 „	0,2 „	„	+15 „ „	50,5	starke Flockung
10 „	Wasser	. . . . .	. . . . .	49,9	
10 „	„	+10 Tr. Rhab.	. . . . .	51,4	

Es läßt sich hiernach nur aussagen, daß eine stark flockende Säure (Rheumchrysophansäure) in Rhabarber enthalten ist.

Extr. Sagradae fluid.

1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,06 ccm

					Stalagm. Tropfenzahl	
10 ccm	0,2 prozentiges	Wollviolett	+10	Tr. Sagr.	63,1	
10 „	0,2 „	„	+25	„ „	68,2	
10 „	0,2 „	Nachtblau	+ 5	„ „	62,9	
10 „	0,2 „	„	+15	„ „	60,5	undurchsichtig

Hiernach sind sowohl Kationen wie Anionen in der Sagrada vorhanden, vornehmlich aber Kationen.

Urotropin

1 Tropfen 5 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,075 ccm

							Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm	0,2 prozentiges	Wollviolett	. . . . .			. . . . .	55,8
10 „	0,2 „	„	+ 2	Tr.	5 prozentiges	Urotr.	55,55
10 „	0,2 „	„	+ 5	„	5 „	„	55,6
10 „	0,2 „	„	+15	„	5 „	„	56,0

Die Base erscheint hiernach sehr ungiftig. Ebenso erweist sich als ungiftig Antipyrin (vgl. S. 265), Kakodylsäure (vgl. S. 262), im Gegensatz zu arsenigem Natrium (vgl. S. 250); siehe auch Salvarsan (S. 320) und die übrigen Arsenpräparate.

Veronal

1 Tropfen 0,2 prozentig T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

		Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm 0,2 prozentiges Wollviolett	. . . .	54,8
10 „ 0,2 „ „	+ 20 Tr. Veronal . .	53,9
10 „ 0,2 „ Nachtblau	. . . .	57,3
10 „ 0,2 „ „	+ 5 Tr. Veronal . .	57,6
10 „ 0,2 „ „	+ 20 „ „ . .	57,6

Das Veronal ist hiernach für die Farbstoffe jedenfalls ungiftig.

Baldriantinktur

1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,043 ccm

		Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm 0,2 prozentiges Wollviolett	+ 1 Tr. Ba.	58,45
10 „ 0,2 „ „	+ 5 „ „	65,8
10 „ 0,2 „ „	+ 15 „ „	72,7
10 „ 0,2 „ Nachtblau	+ 1 „ „	62,2
10 „ 0,2 „ „	+ 5 „ „	69,8
10 „ 0,2 „ „	+ 15 „ „	78,2
10 „ Wasser	. . . .	49,9
10 „ „ + 5 Tr. Ba.	. . . .	59,7
10 „ „ + 10 „ „	. . . .	64,0

Hier sind kaum irgendwelche sichere Schlüsse möglich, da die Baldriansäure so stark kapillaraktiv ist (vgl. die Lösungen in Wasser). In solchen Fällen ist auch kein Schluß auf die Giftigkeit möglich.

Auch Ichthyol wurde untersucht, erwies sich aber wie Baldriantinktur zu kapillaraktiv.

Atophannatrium

1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,080 ccm

		Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm 0,2 prozentiges Nachtblau	. . . .	57,7
10 „ 0,2 „ „	+ 1 Tr. At.	61,1
10 „ 0,2 „ „	+ 2 „ „	62,2
10 „ 0,2 „ „	+ 4 „ „	60,5
10 „ 0,2 „ „	+ 5 „ „	52,8
10 „ 0,2 „ „	+ 6 „ „	50,7
10 „ 0,2 „ „	+ 7 „ „	Fällung

Das Säureion Atophan verhält sich hiernach stark flockend, etwa wie Salizylsäure und Pikrinsäure.

Adrenalin (0,1prozentig + 0,9prozentiges NaCl)
1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,090 ccm

	Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm 0,2prozentiges Wollviolett + 1 Tr. 0,1prozent. Adren.	54,6
10 „ 0,2 „ „ + 3 „ 0,1 „ „	54,9
10 „ 0,2 „ Nachtblau	58,0
10 „ 0,2 „ „ + 1 Tr. 0,1prozent. Adren.	56,6
10 „ 0,2 „ „ + 3 „ 0,1 „ „	54,8

Eine größere Giftigkeit für die Farbstoffe besteht demnach ebensowenig wie für das Blut. Die Wirkung auf das Nachtblau ist auf die im Chlornatrium vorhandenen Chlorionen zurückzuführen (vgl. S. 249).

Außerdem wurden noch untersucht: Tinct. Digitalis Bürger sowie Strophantustinktur. Die darin vornehmlich enthaltenen Glukoside sind ja zwar starke Lokalgifte, aber keine eigentlichen Blutgifte. Damit dürfte es auch zusammenhängen, daß sie auf Wollviolett und Nachtblau keine besonders giftigen Wirkungen ausüben.

Alt-Tuberkulin (Laue)
1 Tropfen T. K.-Tropfglas = 0,075 ccm

	Stalagm. Tropfenzahl
10 ccm 0,2prozent. Wollviolett + 1 Tr. Tuberk. . . .	58,5
10 „ 0,2 „ „ + 2 „ „ . . .	59,8
10 „ 0,2 „ „ + 7 „ „ . . .	64,2
10 „ 0,2 „ „ +10 „ „ . . .	67,2
10 „ 0,2 „ „ +20 „ „ . . .	65,6
dazu 5 „ 2prozent. Tannin	62,8
10 „ 2 „ „	61,9
25 „ 2 „ „	58,5
50 „ 2 „ „	54,7
10 ccm 0,2prozent. Nachtblau + 1 „ Tuberk. . . .	57,95
10 „ 0,2 „ „ + 3 „ „ . . .	60,1
10 „ 0,2 „ „ + 6 „ „ . . .	59,6
10 „ 0,2 „ „ +10 „ „ . . .	54,3 Flockung

Das Präparat verdanke ich Herrn Dr. Seligmann, Berlin. Es wirkt offenbar weit mehr kationisch als anionisch. Wie man erkennt, wird die giftige Base durch Tannin ultramikrospisch gefällt unter Entgiftung des Systems.

Die vorläufige Untersuchung des Tuberkulins regt zu weiteren Untersuchungen an.

Diese wenigen Beispiele zeigen, daß die neue Methode, wenn sie mit Vorsicht angewandt wird, wichtige Dienste bei der Arzneimitteluntersuchung leisten kann, namentlich auch in Hinsicht auf die Konzentrationsbestimmungen gemischter Arzneimittel, so daß der Haupt-

einwand, welchen man gegen derartige Arzneien mit schwankendem Gehalt an wirksamem Agens erheben kann, die Unsicherheit der Gehaltsbestimmung, wenigstens in manchen Fällen in Wegfall kommt.

21. Zur Theorie der Farbstoffe.

Daß das Problem der Aufnahme eines Farbstoffes durch eine Faser mit dem biologischen Problem der Aufnahme in den Körpersäften gelöster Stoffe von seiten der Membranen auf das innigste verknüpft ist, ist allseitig anerkannt. So liegt es denn nahe, daß die Ergebnisse auf dem Gebiete der Theorie und Technik der Farbstoffe einerseits und der biologisch-medizinischen Wissenschaften andererseits zu einer gegenseitigen Befruchtung der diesbezüglichen Wissenschaften führen müssen. Für die biologischen Wissenschaften ist es nun hinlänglich bekannt, wieviel dieselben der Farbwissenschaft verdanken, und es ist natürlich, daß Histologen, Bakteriologen usw. mit Aufmerksamkeit die Fortschritte auf dem Gebiete der Farbtheorie verfolgen. Das Umgekehrte ist weniger der Fall, den Farbtechnikern liegt die Biologie etwas fern, und doch wäre, wenn manche Ergebnisse auf diesem Gebiete beachtet wären, der Streit der Meinungen auf farbtheoretischem Gebiete vielleicht weniger groß als dies noch immer der Fall ist.

Ich will versuchen, auf Grund meiner wesentlich aus biologischen Ursachen unternommenen Arbeiten diejenigen Schlüsse zu ziehen, welche sich in farbtheoretischer Hinsicht ergeben.

Wir betrachten zunächst die Vorgänge im Farbbade. Würde der gelöste Farbstoff als solcher in die Faser wandern, so würde nach Gibbs-Thomson's Prinzip die Oberflächenspannung der wässerigen Farbstofflösung für die Farbwirkung von ausschlaggebender Bedeutung sein. Da indessen die Faser auf das Farbstoffsalz zersetzend wirkt, so ist die Oberflächenspannung der Farbstoffsalzlösung meist nicht der entscheidende Faktor.

In der Farbstofftechnik spielt nun der Zusatz von Salzen, Säuren, basischen Stoffen, Alkohol usw. zum Farbbade eine oft erhebliche Rolle.

Als neutrales Salz kommt in erster Linie das Natriumsulfat in Betracht. Von verschiedensten Farbtheoretikern ist mit Recht auf die „haftlockernde" Wirkung der Salze in bezug auf die Attraktion von Farbstoff und Wasser hingewiesen worden. Nach W. P. Dreaper[1]) ist mit der Abnahme jener Attraktion eine Zunahme der Aggregatgröße

[1]) Vgl. P. Zacharias, Theorie der Färbevorgänge (Berlin 1908), 301, und C. G. Schwalbe, Färbetheorien, 114 und 115.



verbunden, und je größer die Aggregate des Farbstoffes werden, um so weniger haftet derselbe am Wasser, um so mehr aber in der Faser.

L. Pelet[1]) zeigt durch ultramikroskopische Versuche, daß die Verhältnisse nicht so einfach liegen, insofern keineswegs immer die Salzwirkung Aggregationen hervorbringt; vor allem hebt er mit Nachdruck hervor, daß u. a. bei allen Salzwirkungen auf Farbstoffe nur der elektrochemische Gegensatz der Farbstoff- und Salzionen das entscheidende Moment sei.

„Die Ionen mit dem dem Farbstoffe entgegengesetzten Zeichen vermehren die Adsorption auf der Faser, die Ionen mit gleichem vermindern sie. Die mehrwertigen Ionen haben stärkere Wirkung. So wird die Adsorption von Methylenblau auf Wolle durch Na_2SO_4 und Na_2HPO_4 vermehrt ($PO_4 > SO_4$), durch $BaCl_2$ vermindert; beim Kristallponceau liegen die Verhältnisse umgekehrt[2]). Endlich sei noch auf eine in einem wissenschaftlichen Streit zwischen Justin-Müller und A. Binz von letzterem ausgesprochene Ansicht hingewiesen: Justin-Müller hatte die Meinung ausgesprochen, daß der Zusatz einer Hilfssäure zum Farbbade eines sauren Farbstoffes im wesentlichen gelbildend auf die Faser wirke und A. Binz[2]) wendet sich gegen diese Auffassung mit der Motivierung, „daß, wenn diese Ansicht Justin-Müller's richtig wäre, Glaubersalz und ähnliche Salze, welche bekanntlich Farbstoffe zum Teil von der Wolle abziehen, deren Quellung rückgängig machen würden".

Hätte A. Binz gewisse biologische Arbeiten gekannt, so würde er sich gegen die Ansicht Justin-Müller's wohl weniger gesträubt haben.

Systematische Untersuchungen insbesondere über die Wirkung von Alkalisalzen auf Farbstofflösungen sind trotz ihrer Bedeutung auch in farbtheoretischer Hinsicht bisher noch nicht angestellt worden. Hier sei hingewiesen auf die Kapitel 2, 3 und 6 dieser Arbeit.

Zunächst zeigt sich, wie sehr u. a. L. Pelet-Jolivet Recht hat, wenn sie derselbe vor allem den elektrochemischen Gegensatz der Ionenwirkung betont. Auf Nachtblau und andere basische Farbstoffe wirken in erster Linie die Salzanionen, auf das saure Wollviolett die Salzkationen.

Maßgebend für die Wirkung der Salzionen ist die Haftdruckreihe. J, CNS und ClO_4 wirken auf Nachtblau und andere basische

---

[1]) Vgl. L. Pelet-Jolivet, Theorie des Färbeprozesses (Dresden 1910).

[2]) Vgl. L. Pelet-Jolivet, S. 97—99 und 120.

[3]) Vgl. P. Zacharias, l. c. 280 und 281.

Farbstoffe (anscheinend nicht auf alle, vgl. S. 245 u. 246 dieser Arbeit) am meisten aggregierend; damit in engstem Zusammenhange steht die vortreffliche Beizwirkung dieser Ionen, welche für Jod und Rhodan hinlänglich bekannt ist. Auch $HgCl_2$, welches als einziges Schwermetallsalz anionisch wirkt, ist hier zu nennen, seine Beizwirkungen sind dem Histologen nicht unbekannt. Alsdann folgen in der Haftdruckreihe als etwas weniger aggregierend und beizend ClO_3 und NO_3, sodann Br, Cl, F, und am anderen Ende der Haftdruckreihe folgen zweiwertige Ionen wie SO_4 usw. Das SO_4-Ion wirkt auf basische Farbstoffe im allgemeinen wohl kaum aggregierend (vgl. S. 249). Auf saure Farbstoffe, wie Wollviolett, wirken die Anionen, also auch das SO_4-Ion, direkt überhaupt nicht. Die Wirkung des Glaubersalzes beruht hier auf seinem großen Haftdruck zum Wasser. Dieselbe Ursache, welche das Glaubersalz zu einem guten Abführmittel stempelt, welche bewirkt, daß Glaubersalz im Darm große Wassermengen an sich reißt, ist auch maßgebend dafür, daß ein Zusatz von Glaubersalz zu einem angesäuerten Farbbade eines sauren Farbbades Farbstoff aus der gequollenen Faser herauszieht[1]). A. Binz hat hier durchaus Unrecht und Justin-Müller hat Recht.

In der Studie von M. H. Fischer über: Das Oedem (Dresden 1910) hat M. H. Fischer in Erweiterung von Beobachtungen früherer Autoren gezeigt, daß auf Systeme, wie Gelatine, Fibrin, Protoplasma der Zusatz der verschiedensten Säuren quellend wirkt, und daß alsdann ein Zusatz von Salzen die Quellung rückgängig macht. Es dürfte wohl erlaubt sein, diese biologischen Feststellungen ohne weiteres auf die Farbtechnik zu übertragen, und wir begreifen alsdann, daß der Zusatz der Hilfssäure zu dem Natriumsalze eines sulfosauren Farbstoffes keineswegs nur dadurch wirkt, daß die Farbsäure in Freiheit gesetzt wird, sondern wie Justin-Müller, P. Zacharias, W. P. Dreaper u. a. richtig vermutet haben, wirkt die Hilfssäure in erster Linie gelbildend, im Gegensatz zu Salzen wie Natriumsulfat usw.

Die Reihenfolge der Säuren in bezug auf das Quellungsvermögen von Gelatine oder Fibrin ist:

$$HCl > HNO_3 > C_2H_4O_2 > H_2SO_4.$$

Das Entquellungsvermögen der gequollenen Kolloide durch Anionen von Salzen wächst nach M. H. Fischer von:

$Cl : Br : NO_3 : CNS : J : C_2H_3O : SO_4 : PO_4 : C_4H_6O_6$ (Tartrat) : $C_6H_5O_7$ (Zitrat).

---

[1]) Vgl. P. Zacharias, Justin-Müller und A. Binz, l. c. 280 und 281.

Diese Reihen haben voraussichtlich auch ein gewisses farbtheoretisches und farbtechnisches Interesse, insofern die verschieden intensiv färbende Wirkung verschiedener Hilfssäuren und die Egalisierung der Färbung von dem Grade der Quellung bezw. Entquellung mitbedingt werden. Daß, wie L. Pelet annimmt, nur die Stärke der Hilfssäuren hier maßgebend ist, erscheint mir jedenfalls zweifelhaft. Nach L. Pelet[1]) sind die Färbungen der Wolle intensiver bei Zusatz von Salzsäure, als bei Zusatz von Schwefelsäure, und hinwiederum intensiver als bei Zusatz von Phosphorsäure. Nach A. W. Halitt[2]) wachsen die egalisierenden Wirkungen der Säuren von Salzsäure : Oxalsäure : Essigsäure : Schwefelsäure. Hier scheint also das Quellungsvermögen (vgl. Fischer's Reihe weiter oben) mehr ausschlaggebend zu sein, als lediglich die Stärke der Säuren. Während bei sauren Farbstoffen der Zusatz der Hilfssäuren auf die Färbung der Faser verstärkend wirkt, übt ein Säurezusatz zur Lösung eines basischen Farbstoffes eine entgegengesetzte Wirkung aus.

Alkalien wirken naturgemäß im umgekehrten Sinne. Auf S. 301 u. f. dieser Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß ein Zusatz von Natriumkarbonat zu Alkaloidsalzen die biologischen Wirkungen der Alkaloidbasen sehr erheblich verstärkt. S. v. Provazek[3]) hat ganz gleiches festgestellt in bezug auf die Wirkung von Natriumkarbonat auf beispielsweise Methylenblaulösungen. Die Färbekraft wächst und man versteht hiernach, daß eine Faser rein basisch sein kann, um doch ähnlich wie die Soda hydrolytisch und fixierend auf einen basischen Farbstoff wie Methylenblau zu wirken. Ich muß es hiernach den besser unterrichteten Farbstofftheoretikern überlassen, ob es nötig ist, aus dem Umstande, daß eine bestimmte Faser sowohl saure wie basische Farbstoffe festhält, auf die Wirksamkeit basischer wie saurer Gruppen in der Faser zu schließen.

Eine wichtige Rolle spielt auch zuweilen der Zusatz von Nichtleitern, wie Alkohol usw., zum Farbbade. Nach meinen Arbeiten in Pflüger's Arch.[4]) und namentlich auch A. J. Brown's und H. Schröder's Arbeiten[5]) über die Osmose wässeriger Lösungen durch die Gerstenhülle nimmt die Geschwindigkeit des Wassereintritts in die verschiedensten Membranen und die Quellung durch Zusatz derartiger

---

[1]) Vgl. L. Pelet-Jolivet, 93.
[2]) Vgl. P. Zacharias, l. c. 164.
[3]) S. v. Provazek, Arch. f. Protistenkunde **18**, 221 (1910).
[4]) Pflüger's Arch. **105**, 123, 132 und 140.
[5]) Vgl. l. c. sowie Biochem. Zeitschr. **24**, 328 (1910).

Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen, sehr erheblich zu; es wird dadurch das Eindringen der Farbstoffe in die Faser begünstigt, andererseits ist aber bekannt, daß man durch Alkoholzusatz auch Farbstoffe (Fuchsin usw.) von der Faser abziehen kann, die Wasser allein nicht abzuziehen vermag. Diese Tatsache wird auf Grund der weiter unten folgenden Ausführungen über die Verteilung leicht verständlich.

Wir wenden uns nun zu der Wirkung der Fasern. Biologisch und farbtheoretisch[1]) wurde zunächst festgestellt, daß in erster Linie der elektrochemische Gegensatz entscheidend ist für die Wirkung von Kolloid- oder sonstigen Ionen aufeinander. Wenn daher eine Faser mit gleicher Intensität basische wie saure Farbstoffionen anzieht, so ist entweder auf ihre amphotere Natur zu schließen, oder aber wir nehmen besser an, daß die beispielsweise basische Faser im Falle der Fixierung eines basischen Farbions durch ihre Wirkung auf das anorganische Säureion eine Hydrolyse des Farbsalzes mit darauffolgender Absorption der Farbbase herbeigeführt hat.

So ist es beispielsweise auch zu erklären, wenn nach W. Suida[2]) bei der Behandlung der Wolle mit basischen Stoffen, wie Natriumkarbonat oder Ammoniak, eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle eintritt. Vergleiche hierzu den Abschnitt dieser Arbeit über die Wirkungen von Alkalien auf Alkaloidsalze.

Auf die Bedeutung der Quellung der Fasern haben Justin-Müller[3]), W. Biltz[4]) u. a., vor allem aber sehr energisch P. Zacharias[5]) hingewiesen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die verschiedene Quellungsfähigkeit der verschiedenen Fasern und die verschiedene Quellung derselben Faser bei Wirkung verschiedener Agenzien für den Färbungsvorgang von ausschlaggebender Bedeutung ist. Das mit der Faser verbundene Wasser ist vermöge seines größeren Binnendruckes ein anderes Wasser als das Wasser im Farbbade. Es handelt sich also bei der Farbaufnahme etwa der Wolle weder um eine einfache Adsorption auf der trockenen Faser, noch um eine feste Lösung, auch meist nicht um eine reversible Verteilung nach Henri's Gesetz (siehe weiter unten), sondern meist um eine nicht reversible Diffusion in eine zweite flüssige Phase mit darauffolgender Adsorption.

---

1) Vgl. u. a. L. Pelet-Jolivet, l. c.

2) W. Suida, vgl. L. Pelet-Jolivet, l. c. 136 und 137.

3) P. Zacharias, l. c. 279, und C. G. Schwalbe, l. c. 38.

4) P. Zacharias, l. c. 267.

5) P. Zacharias, l. c. 272 und 282.

Es ist eine allgemein anerkannte Tatsache, daß das Farbsalz beim Uebergang auf die Faser eine Zersetzung erfährt, und zwar eine Zersetzung elektrophysikalischer Natur. Von den einfachen elektrochemischen Vorgängen unterscheiden sich diese Vorgänge dadurch, daß es sich um keine Zersetzungen nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen handelt. Man nimmt an, daß bei den Adsorptionsvorgängen die Adhäsion und Kohäsion im Spiele ist, während bei chemischen Vorgängen die Affinität in Betracht kommt. Aber mit Recht sieht J. M. van Bemmelen[1]) die Adsorption gleichsam als „Vorläufer der chemischen Verbindung" an und nicht mit Unrecht meint J. Persoz[2]), daß die Unterscheidungen von Kohäsion und Affinität früher oder später verschwinden müssen. Ich selbst habe in einer früheren Arbeit[3]) u. a. auf die fast völlige Parallelität der Binnendrucke sowie Verdampfungswärmen der Metalle zu ihren elektrischen Potentialen hingewiesen und aus diesen und anderen Tatsachen gefolgert, daß die Kohäsionsvorgänge ebenso auf elektrische Kräfte zurückzuführen sind wie die Affinitätsvorgänge.

Wir werden uns daran gewöhnen müssen, das Fundamentalgesetz der konstanten Proportionen als allgemeines, alle chemischen Reaktionen umfassendes Gesetz fallen zu lassen, es gilt eben nicht mehr für zahlreiche Kolloidreaktionen, obwohl im Grunde dieselben Kräfte wirksam sind. Die Färbungsvorgänge berühren somit die Grundprobleme der theoretischen Chemie.

Bekanntlich bedürfen zahlreiche Farbstoffe, um auf die Faser fixiert zu werden, einer sogenannten Beize. Noch immer stehen sich auch hier die Ansichten derer gegenüber, welche chemische oder physikalische Wirkungen in den Vordergrund stellen. Für denjenigen, welcher mit den biologischen Tatsachen auf verwandten Gebieten vertraut ist, unterliegt es keinem Zweifel, daß es sich in erster Linie bei den Beizwirkungen um physikalische Aggregationswirkungen handelt.

Bei den sauren Farbstoffen kommen insbesondere die mehrwertigen Metallionen in Betracht, und gerade diese sind es ja, denen nach den Arbeiten von P. Hardy, J. Loeb, R. Höber und zahlreichen weiteren Biologen eine so außerordentliche flockende Wirkung auf negativ geladene Kolloide und sonstige negative Ionen zukommt.

---

[1]) J. M. van Bemmelen siehe C. G. Schwalbe, l. c. 116.
[2]) J. Persoz siehe P. Zacharias, l. c. 346.
[3]) J. Traube, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42, 1594 (1909).

Von den Beizen für basische Farbstoffe hat ein hervorragendes praktisches Interesse die Gerbsäure. Es wurde von mir zu Nachtblaulösungen (vgl. weiter oben S. 263) tropfenweise verdünnte Gerbsäurelösung zugesetzt. Sehr bald näherte sich die Tropfenzahl derjenigen des Wassers, ein Beweis, daß unter dem Einfluß der Gerbsäure die Nachtblauteilchen sich in erheblichem Maße aggregierten.

Die stärkste Aggregation des Nachtblaus (wie auch anderer kationischer Systeme) findet statt (vgl. weiter oben S. 248) unter dem Einfluß von J-, CNS- und ClO_4-Ionen, sowie auch des offenbar anionisch wirkenden $HgCl_2$. Dem Histologen sind die stark beizenden Wirkungen von J sowie $HgCl_2$ bekannt, Rhodanverbindungen sind auch vereinzelt bereits als Beizen verwandt worden (vgl. E. Grandmougin, Chem.-Ztg.), und wenn E. Knecht[1]) sich wundert, daß menschlicher Speichel das Anfärbevermögen der Baumwolle erhöht, so dürfte hiervon dessen Rhodangehalt die Ursache sein. Sicherlich sind auch die sehr billigen Perchlorate der Alkalien gute Beizen für gewisse basische Farbstoffe.

Diejenige Frage, welche den Farbstofftheoretikern — und nicht nur diesen — das meiste Kopfzerbrechen verursacht hat, ist unzweifelhaft das Problem, welches mit dem Unlöslichwerden der vorher gelösten Farbstoffe auf der Faser — dem Echtfärben derselben — verknüpft ist. Da es sich um eine Verteilung zwischen zwei Phasen, dem Farbbade und der gequollenen Faser, handelt, so sollte man meinen, daß nach der Theorie von D. Berthelot und F. Jungfleisch sowie W. Nernst Henri's Satz allgemeine Gültigkeit hätte. Wohl ist es interessant, daß sich beispielsweise nach Versuchen von L. Pelet-Jolivet[2]) Methylenblau zwischen Wasser und Anilin in konstantem Verhältnisse verteilt, daß auch für die Verteilung von Tannin zwischen Baumwolle und Wasser sich nach G. v. Georgievics[3]) eine einfache Verteilung ergibt, daß nach R. Brown[4]) Chrysoidin und ebenso angesäuertes Säurefuchsin für die Phasen Wolle und Wasser zu einem einigermaßen konstanten Teilungskoeffizienten führt, und auch G. v. Georgievics[5]) noch mancherlei derartige Beispiele anführt, trotzalledem aber unterliegt es nach der Gesamtheit der zunächst

---

1) E. Knecht vgl. C. G. Schwalbe, l. c. 89.
2) L. Pelet-Jolivet, l. c. 70.
3) Vgl. P. Zacharias, Färbetheorie, l. c. 132.
4) R. Brown, ebenda 243.
5) G. v. Georgievics, ebenda 135 und 246.

von G. N. Schmidt[1]), G. v. Georgievics sowie J. Walker und J. R. Appleyard[2]) untersuchten Fällen keinem Zweifel, daß im allgemeinen von einer einfachen Verteilung im Sinne des Verteilungssatzes nicht die Rede sein kann.

Am bemerkenswertesten sind in dieser Hinsicht die Arbeiten von P. Sisley[3]). Dieser Forscher stellt fest, daß, wenn man Seide mit wachsenden Mengen eines Farbstoffes färbt, bei geringen Prozentgehalten (weniger als 1 Proz.) die Seide den gesamten Farbstoff auszieht, oberhalb, etwa 1 Proz., verteilt sich der Farbstoff zwischen Wasser und Faser, und bei hohen Prozentgehalten zieht die Faser eine in bezug auf die im Farbbade bleibende Menge sehr geringe Farbstoffmenge aus. Der Teilungskoeffizient zwischen Faser und Wasser nimmt hiernach von verdünnter zu konzentrierter Lösung ab von $\frac{\infty}{1} : \frac{1}{\infty}$. P. Sisley gelangt u. a. zu ganz analogen Ergebnissen für die Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol. Letztere Flüssigkeit löst als Einzelphase $8\frac{1}{2}$mal soviel Pikrinsäure als Wasser, ist aber die Pikrinsäure in Wasser gelöst, so entzieht das Toluol dem Wasser um so weniger Pikrinsäure, je verdünnter die Lösung ist, und bei einer Verdünnung von 0,1 Proz. wird dem Wasser überhaupt keine Pikrinsäure mehr entzogen. Auch nach W. Suida[4]) gibt es für basische Farbstoffe eine obere und eine untere Grenze der Aufnahmefähigkeit, und ganz unabhängig von farbtheoretischen Betrachtungen sind K. Spiro sowie ich zu gleichen Ergebnissen wie P. Sisley und W. Suida gelangt.

K. Spiro erwähnt in seiner bei weitem nicht genügend beachteten Habilitationsschrift[5]), daß in Jodkaliumlösung gelöstes Jod bei der Verteilung zwischen den Phasen Cholalsäure und Wasser bis zu einer gewissen Grenze vollständig in das Wasser hineingeht, oberhalb dieses Schwellenwertes tritt gerade das umgekehrte ein, das Jod geht völlig in die Cholalsäure über.

Ich selbst[6]) bin für die Verteilung von Alkohol sowie Essigsäure zwischen Benzol und Wasser zu entsprechenden Ergebnissen wie P. Sisley gelangt. Bereits aus einer einprozentigen wässerigen

---

1) G. N. Schmidt, ebenda 123.
2) J. Walker und J. R. Appleyardt, ebenda 144.
3) P. Sisley, vgl. P. Zacharias, Färbetheorie, l. c. 232 und 233.
4) W. Suida vgl. ebenda 285.
5) K. Spiro, Habilitationsschrift (Straßburg 1897), 57, 58, 63 und 64.
6) J. Traube, Verh. d. Deutsch. physik. Ges. 10, 901 u. f. (1908).

Lösung von Aethylalkohol vermag Benzol keinen Alkohol auszuziehen, und umgekehrt kann man selbst aus einer konzentrierten Lösung von Alkohol in Benzol durch zwei- bis dreimaliges Schütteln mit gleichen Wassermengen allen Alkohol ausziehen. Die aus den Gefrierpunkten alkoholischer Benzollösungen berechneten großen Molekulargewichte des gelösten Aethylalkohols stehen mit diesen Feststellungen in innigster Beziehung; sie zeigen, daß eben der Haftdruck von Benzol und Alkohol ein sehr geringer ist.

Wenn wir noch darauf hinweisen, daß nach Versuchen von J. Walker und J. R. Appleyard[1]) Seide aus Lösungen von Pikrinsäure in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff keine Spur von Pikrinsäure aufnimmt, so folgt aus allen diesen Tatsachen, daß dem Gesetz von Henri für die Verteilung eines Stoffes zwischen Faser und Wasser und ganz allgemein auch zwischen zwei Flüssigkeitsphasen nur eine beschränkte Gültigkeit zukommt.

Es ist insbesondere die Theorie von W. Nernst nicht länger aufrecht zu erhalten. Molekulargewichtsberechnungen, wie sie auf Grund des Verteilungssatzes vorgenommen wurden, sind keineswegs immer statthaft; die Verteilung hängt ab von der relativen Größe des Haftdruckes des gelösten Stoffes in beiden Phasen und die Inkonstanz des Teilungskoeffizienten kann ebensowohl auf der Verschiedenheit der Haftdrucke wie der Molekulargrößen beruhen[2]). Man hat auch hier nur den Kapazitätsfaktor der Lösungsenergie beachtet, nicht aber den Intensitätsfaktor[3]).

Sind die Haftdrucke eines in zwei Phasen löslichen Stoffes in diesen Phasen nicht sehr verschieden, so wird eine Verteilung nach Henri's Gesetz stattfinden können. Sind aber die Haftdrucke sehr verschieden, wie dies für die meisten Systeme, Farbstoff, Faser und Wasser, oder auch Pikrinsäure, Toluol und Wasser usw., der Fall ist, dann wird aus dem reversiblen Verteilungsvorgang innerhalb bestimmter Konzentrationen ein irreversibler Prozeß. Der Farbstoff haftet fest auf der Faser, ohne daß es nötig wäre, eine physikalische oder chemische Aenderung derselben oder eine chemische Verbindung mit der Faser anzunehmen. Erhöhen wir den Haftdruck zum Farb-

---

1) Siehe P. Zacharias, l. c. 144.

2) Vgl. auch die Ansicht von Sieverts, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910).

3) Siehe meine Arbeiten über den Haftdruck u. a. Pflüger's Arch. **132**, 511 (1910), und **140**, 109 (1911).

bade, indem wir etwa Alkohol zum Wasser hinzufügen, so können wir vielfach den Farbstoff aus der Faser ausziehen, beispielsweise bei Fuchsin und Seide. Wie der Diamant keinen Dampfdruck hat[1]), ein höherer Alkohol, wie der Cethylalkohol[2]), nicht die geringste Lösungstension gegenüber dem Wasser hat, ebensowenig hat ein auf die Faser fixierter echter Farbstoff eine Lösungstension gegenüber dem Wasser. Er verhält sich vermöge seines großen Haftdruckes und wegen des großen Binnendruckes wie der Diamant oder ein in einer Säurelösung sich nicht auflösendes Edelmetall.

Daß es sich hier nicht um eine kühne Hypothese handelt, folgt aus meinen Arbeiten in der Verh. d. Deutsch. physik. Ges. **10**, 901 (1908). In der daselbst veröffentlichten Tabelle wurde gezeigt, daß die Verteilung eines sowohl in Benzol wie Wasser an sich löslichen Stoffes in den beiden in Berührung befindlichen Phasen nur dann stattfindet, wenn der kapillarimetrisch meßbare Haftdruck zum Wasser unterhalb eines bestimmten Schwellenwertes lag.

Stoffe wie Azeton, Propionsäure, Propionnitril, Methylazetat usw. verteilten sich zwischen beiden Phasen. Die kapillare Steighöhe ihrer 0,25 normalen wässerigen Lösung war in einer Röhre, in welcher Wasser bis 91,5 mm stieg, geringer als 81 mm. Dahingegen ergaben 0,25 molare wässerige Lösungen von Essigsäure, Chloressigsäure, Aethylalkohol und Azetaldoxim Steighöhen über 81 mm, und von diesen Stoffen ging, ihrem größeren Haftdruck zum Wasser entsprechend, nicht eine Spur nachweisbar in Benzol über[3]).

---

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 355 (1910).

[2]) S. Motylewski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **38**, 416 (1904).

[3]) Vgl. auch die Ergebnisse von Czapek's Arbeiten über das Eindringen von wässerigen Lösungen von Alkoholen, Aethern usw. in Pflanzenzellen. Auch hier ist ein Schwellenwert für die Verteilung maßgebend (siehe meine Abhandlung Pflüger's Arch. **140**, 122, 1911).

Ultramikroskopische Beobachtungen in Jodlösungen.

Von J. Amann, Lausanne[1]). (Eingeg. am 8. März 1912)

Die nachstehende Abhandlung ist vorwiegend eine Uebersetzung der in französischer Sprache*) veröffentlichten „Etude ultramicroscopique des solutions de l'iode"[2]). Der Uebersetzer hat, im Einverständnis mit dem Verfasser, eine etwas abweichende Anordnung des Textes getroffen, sowie zwei Spektralbeobachtungen J. Amann's derart interpretiert, daß, wie er hofft, eine Unklarheit in der Theorie der Lichtempfindlichkeit der Jodlösungen behoben werden konnte.

Die alte Frage nach der Ursache der mannigfach abgetönten violetten und braunen Färbungen, die das Jod verschiedenen Lösungsmitteln erteilt, hat auch in neuerer Zeit viele Forscher beschäftigt. Zahlreiche Untersuchungen aus den letzten zwanzig Jahren beziehen sich auf die optischen Eigenschaften der Jodlösungen (Absorptionen in allen Teilen des Spektrums), auf das Molekulargewicht des Jods in seinen Lösungen (Gefrierpunkt und Siedepunkt), auf seine Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, auf seinen Verteilungskoeffizient zwischen „violetten" und „braunen" Lösungsmitteln u. a. m. Eine der letzten dieser Arbeiten: „Ueber den Zustand des gelösten Jods" von Percy Waentig[3]), bespricht eingehend den gegenwärtigen Stand der Frage und bringt durch zahlreiche Erperimentaluntersuchungen ihre Lösung näher. Dieselbe enthält auch eine knappe, aber gründliche historische Uebersicht, so daß es überflüssig erscheint, die Bibliographie des Gegenstandes hier nochmals zu erörtern.

---

[1]) Deutsch bearbeitet von G. von Weiße.

*) *Anm. d. Red. — und zwar an einer für deutsche Leser schwer zugänglichen Stelle veröffentlichten Abhandlung.*

[2]) J. Amann, Bull. Soc. Vad. Sciences Nat. 47, 1 (1911).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 68, 513 (1909).

Der Hauptsache nach machen sich zwei Richtungen bei den verschiedenen Forschern geltend. Die einen, u. a. Cl. Gautier und Charpy, E. Paternò und R. Nasini, J. Loeb, M. Oddo und Serra, E. Wiedemann, werden durch ihre Beobachtungen zu dem Schluß geführt, daß die Jodmolekel in verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenem Grade polymerisiert sei: J_2 . . J_4 . . J_7 . . J_9. Die anderen gelangen zu dem Schlusse, daß die Jodmolekel in allen Lösungen zweiatomig ist (J_2), sich nicht spaltet und polymerisiert, dagegen mit dem jeweiligen Lösungsmittel Additionsverbindungen bildet, welche die verschiedenen Färbungen bedingen. Zahlreiche sorgfältige Beobachtungen und Messungen von E. Beckmann und seinen Schülern, G. Krüß und Ed. Thiele, W. Nernst, J. Hertz, Mc. Lauchlan, A. Hantzsch und seinen Schülern, Arctowski, P. Waentig u. a. sprechen sehr zugunsten dieser zweiten Annahme, doch sieht auch P. Waentig selbst die Frage noch nicht als endgültig gelöst an.

Von allen Forschern scheint die inzwischen entdeckte Tatsache übersehen worden zu sein, daß viele Jodlösungen eine mehr oder weniger lichtempfindliche kolloide Phase enthalten. Dieser Umstand wirft auf den Gegenstand ein vollständig neues Licht, in welchem sich manche Schlüsse umgestalten, manche Widersprüche ausgleichen können. Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte eine kritische Behandlung der Frage, wie sie im dritten Abschnitt dieser Abhandlung gegeben ist, von einigem Interesse sein. Vorausgeschickt wird eine systematische Besprechung des ziemlich umfangreichen Beobachtungsmaterials, hernach folgen die allgemeinen Schlüsse, die sich aus der Natur der kolloiden Phasen ziehen lassen, den Beschluß bildet der Versuch einer Theorie der Lichtempfindlichkeit der Jodlösungen.

Vorläufig sei noch an die Ergebnisse der schon mitgeteilten[1]) ultramikroskopischen Beobachtungen erinnert:

1. Jod bildet in vielen Lösungsmitteln — wenigstens zum Teil — Pseudolösungen mit kolloider Phase, in welcher die ultramikroskopischen Mizellen, je nach der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration und der physikalischen Bedingungen, mehr oder weniger zahlreich vorhanden sind.

2. Manche echten und unechten Lösungen von Jod sind lichtempfindlich. Diese Eigenschaft äußert sich: a) im Auftreten einer kolloiden Phase (Photophase) unter der Einwirkung aktinischen Lichtes;

[1]) Koll.-Zeitschr. 6, 235 f.; 7, 70 (1910). Vgl. auch J. Amann, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1910, 18 und 29.



b) in einer Farbänderung: Phototropismus[1]); c) in Adsorption ursprünglich vorhandener oder durch Lichtwirkung entstandener Mizellen an festen Körpern und darauffolgender Veränderung von Farbe und Aussehen der adsorbierten Mizellen.

3. Die photochemische Reaktion scheint in manchen Fällen umkehrbar zu sein[2]).

Zu den Versuchsbedingungen[3]) sei hier noch ergänzend bemerkt, daß das Jodsplitterchen von einer gesättigten (auch wohl übersättigten) Lösungszone umgeben ist, außerhalb welcher die Konzentration allmählich abnimmt. Die Lichtwirkung kann unter Umständen innerhalb und außerhalb dieser Zone verschieden sein. Unter sonst gleichen Bedingungen findet die stärkste Lichtwirkung, sowie die stärkste Adsorption durch die Glaswände, an den Rändern des Präparates statt, wo die Schicht am dünnsten ist. Die Löslichkeit des freien Jod und der entstandenen Additionsverbindungen ist jedenfalls in den verschiedenen Zonen verschieden groß.

Die zu verwendenden Jodsplitterchen müssen sehr rein sein und glatte Flächen haben. An feuchter Luft werden die Flächen bald matt, wobei sich wahrscheinlich Jodwasserstoffsäure bildet, welche zu störenden Nebenreaktionen Anlaß gibt. Auch können organische Verunreinigungen (Staub usw.) störenden Einfluß auf den Gang der Reaktion ausüben.

Die Untersuchung ist ziemlich schwierig und umständlich, denn die Versuche müssen oftmals wiederholt werden. Wie bei allen Kolloiden nehmen auch hier die Reaktionen, unter scheinbar gleichen Bedingungen, häufig einen verschiedenen Verlauf; es darf eben nicht übersehen werden, daß die sehr verwickelten Gleichgewichtszustände, mit denen man es in Pseudolösungen zu tun hat, sich auch nur unter gleichfalls verwickelten Bedingungen einstellen. Das Außerachtlassen eines einzigen Faktors (Temperatur, Strahlung usw.) kann daher zu den widersprechendsten Ergebnissen der ultramikroskopischen Untersuchung führen. Weiter spielt das Alter eines Präparates bekanntlich eine wichtige Rolle

---

[1]) Dieser Ausdruck, mit dem E. Marckwald (Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 140, 1899) nur eine im Dunkeln umkehrbare Eigenschaft bezeichnet, umfaßt im folgenden auch den Sinn des von W. Biltz geprägten, nicht umkehrbaren „Chromatropismus".

[2]) Es konnte nicht genauer untersucht werden, ob es sich hier in allen Fällen um eine Umkehrbarkeit im vollständigsten Sinne (vgl. R. Luther und J. Plotnikoff, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 513, 1908) handelt. Bisweilen scheinen die Reaktionen pseudoreversibel zu sein.

[3]) Koll.-Zeitschr. **6**, 235 (1910).

in der Konstitution eines Kolloids. Endlich ist auch die hysteretische Wirkung nicht zu übersehen; so scheint mancher einmalige physische Einfluß durchaus keine Veränderung in einem Kolloid hervorzurufen, bedingt aber bei einer Wiederholung eines Versuches, mit demselben Präparat, einen anderen Verlauf der Reaktion.

I. Systematische Beschreibung der ultramikroskopischen Erscheinungen[1]).

1. Violette und rotviolette Lösungen.

A. Wenige oder gar keine Mizellen in ursprünglicher Phase.

a) Nicht lichtempfindliche Lösungen.

Chloralanhydrid. In einer Lösung von Jod in diesem Lösungsmittel konnte unter dem Mikroskop die Bildung großer gelber Nadeln beobachtet werden. Dieselben scheinen eine unbeständige Jod-Chloral-Additionsverbindung zu sein. Ihre Löslichkeit verändert sich mit der Temperatur. Obwohl nach Lemoine das Chloral selbst durch Sonnenlicht polymerisiert wird[2]), treten keine ultramikroskopischen Veränderungen durch Lichtwirkung in der Lösung auf.

b) Lichtempfindliche Lösungen. Photophase.

α) Kein Phototropismus.

αα) Die Photophase wird unmittelbar vom Glase adsorbiert.

Kohlenstofftetrachlorid. Die Lichtwirkung äußert sich im Auftreten heller Flecken an den Glaswänden, während im Innern die Lösung unverändert bleibt. Es scheint, daß durch die Lichtwirkung ein Kolloidstoff aus der Lösung ausscheidet, der unmittelbar vom Glase adsorbiert wird[3]).

ββ) Photophase zunächst frei, hernach adsorbiert.

Schwefelkohlenstoff. Die Photophase tritt als eine aus unzähligen feinen, funkelnden Mizellen bestehende Wolke auf. Die Mizellen werden kurz darauf von den Glaswänden adsorbiert und bilden daselbst körnige glänzende Flecken. Es ist zu beachten, daß

---

[1]) Vgl. hierzu die Tafel Koll.-Zeitschr. 6, 237 (1910).

[2]) J. M. Eder, Photochemie 331.

[3]) Die Uebersichtstafel (Koll.-Zeitschr. 6, 237) ist dahin zu berichtigen, daß im Tetrachlorkohlenstoff keine eigentliche Mizellenbildung stattfindet.

Arctowski[1]) aus den Löslichkeitskurven des Jod in Schwefelkohlenstoff auf die Gegenwart von Additionsverbindungen in diesem Lösungsmittel schloß. Auch P. Waentig[2]) teilt diese Ansicht.

Chloroform. In der Jod-Chloroformlösung ruft Lichtwirkung die Bildung zahlreicher, glänzend funkelnder Mizellen (wahrscheinlich in Gestalt von Splitterchen) hervor, die sich später an den Glaswänden festsetzen und hier ihren metallischen Glanz verlieren. Sie verändern sich demnach durch die Adsorption. Obwohl während der kurzen Dauer der Beobachtungen keine Farbänderung zu bemerken war, wäre es immerhin möglich, daß eine solche nach längerer Zeit eintritt. Diese Lösung würde dann ein Uebergangsglied zur nächsten Gruppe bilden. Mit dem Auftreten der Photophase können auch gewisse, von P. Waentig beobachtete Eigentümlichkeiten des Adsorptionsspektrums zusammenhängen, so die Veränderlichkeit mit dem Alter der Lösung.

β) Phototrope Lösungen.

Phosphortrichlorid. Der in die Flüssigkeit eingeführte Jodkristall umgibt sich mit gelben, sehr lichtempfindlichen Tröpfchen. Aus ihnen entwickeln sich, selbst bei Einwirkung von gelbem Licht, augenblicklich zahlreiche Mizellen, die weiter im roten Licht vom Glase adsorbiert werden, wo sie alsdann als braune flüssige Tröpfchen anhaften. An feuchter Luft entfärbt sich die Lösung, wahrscheinlich unter Oxydation zu Jodsäure. Vermutlich sind die ursprünglichen gelben Tröpfchen eine Additionsverbindung, die vom Glase adsorbierten dagegen eine andere, jodreichere.

Benzol, Toluol, Xylol. In diesen Lösungen sind die Erscheinungen bei weitem abhängiger von der Temperatur als in den bisher besprochenen. Bei etwa 15° sind sie ähnlich denjenigen im Tetrachlorkohlenstoff: Bildung der Photophase und Adsorption fallen zusammen. Dagegen schon bei 25° wirkt die Adsorption bedeutend langsamer: die Mizellen schweben eine Zeitlang frei in der Flüssigkeit. Bei beiden Temperaturen verflüssigt sich die Photophase am Glase und bildet braune Tröpfchen, aus denen bisweilen festes Jod auskristallisiert. Die Menge der Mizellen der Photophase wächst mit der Lichtstärke sehr bedeutend an und ist in jedem Falle weit größer als in den bisher besprochenen Lösungen. Auffallend ist, daß im Xylol die einzelne Mizelle nur eine sehr kurze Lebensdauer hat; sie ver-

---

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 6, 392 (1894).
2) A. a. O.



schwindet wie ein Gasbläschen, welches platzt, wird durch eine andere ersetzt, die sich neu bildet, wieder verschwindet und so fort, solange die Belichtung andauert. Zu bemerken ist ferner, daß bei diesen wie auch bei der nächsten Lösung der Farbton mehr oder weniger ins Rötliche spielt.

Paraffinöl. Auch in der Jod-Paraffinöllösung tritt unter Einwirkung von Licht eine überaus reichliche Mizellarphotophase auf, die alsbald vom Glase adsorbiert wird. Doch konnte in den braunen Flecken am Glase niemals Kristallisation beobachtet werden.

Eine ursprüngliche Mizellarphase, die nicht erst durch Lichtwirkung entsteht, tritt in den bisher besprochenen Lösungen nicht auf. Bei hohen Konzentrationen sind bisweilen mikroskopische und ultramikroskopische Teilchen beobachtet worden. Doch ist ihre Zahl sehr gering, und sie sind nicht als eigentliche Mizellen anzusehen. Sie sind vielmehr Teilchen des ursprünglichen Jodkristalls, die durch „freiwillige Dispersion“ in Suspension übergehen. Daß sie wirklich aus freiem Jod bestehen, beweist der Umstand, daß sie bisweilen zu rhombischen Jodkristallen auswachsen.

B. Zahlreiche Mizellen in ursprünglicher Phase.

Petroläther. Dieser ist das einzige „violette“ Lösungsmittel, in welchem das Jod zahlreiche ursprüngliche Mizellen bildet. Lichtwirkung löst das Auftreten weiterer zahlreicher Mizellen aus, die vom Glase adsorbiert werden. Phototropismus wurde nicht beobachtet.

2. *Braunviolette Lösungen.*

A. Wenige Mizellen in der ursprünglichen Lösung.

Phosphoroxychlorid. Das Jod löst sich mit rein violetter Farbe auf, und nach vollständiger Auflösung geht die Färbung sehr rasch in Braunviolett über. Hier scheint also eine braune Additionsverbindung vorzuliegen. In weißem Lichte bilden sich zahlreiche feine funkelnde Mizellen, die bei höherer Temperatur verschwinden, bei Abkühlung wiederkehren. In ultraviolettem Licht scheiden sich keine Mizellen aus der Lösung ab. Dagegen hat auch P. Waentig beobachtet, daß in ultraviolettem Licht, schon bei einer Wirkungsdauer von 10 Sekunden, das Braunviolett in reines Violett übergeht.

B. Zahlreiche Mizellen in ursprünglicher Lösung.

Raffiniertes Petroleum. In dieser Lösung sind, den Jodkristall umgebende, braune und violette getrennte Zonen zu erkennen. Schon unmittelbar bei der Auflösung tritt eine reichliche Mizellarphase

auf. Lichtwirkung ruft keine auffallende Veränderung hervor, sie beschleunigt nur die Adsorption an den Glaswänden: eine Erscheinung, die nach H. Siedentopf[1]) sehr vielen Kolloiden eigentümlich ist.

3. *Lachsrote Lösung.*

Chloralhydrat in gesättigter wässeriger Lösung. Neben vereinzelten großen, schweren, funkelnden Mizellen von starkem Glanz wurden hier lange gelbe Nadeln unter dem Mikroskop beobachtet, die aus einer heißen Lösung beim Abkühlen auskristallisieren. Die ersteren sind zweifellos metallisches Jod, die letzteren wohl eine Jod-Chloralverbindung. Durch Belichtung entsteht eine Photophase, die sich schnell am Glase festsetzt, während sich die Lösung braun färbt.

4. *Gelbe Lösungen.*

Mizellen vereinzelt oder nicht vorhanden, schwache oder gar keine Lichtempfindlichkeit.

A. Hellgelb.

Wasser. In destilliertem Wasser von 60° ist Jod in geringer Menge löslich und bildet ein lichtbeständiges Hydrat. Man beobachtet eine Anzahl sehr feiner Jodteilchen, die eher als Suspension, denn als Pseudolösung anzusprechen ist.

B. Dunkelgelb.

Anilin und Dimethylanilin. Bei der Auflösung zerfällt das Jodsplitterchen in schwere, feine, glänzend funkelnde Teilchen, die sich nach und nach auflösen. Jedenfalls liegt hier eine beständige Additionsverbindung vor, die keine ultramikroskopischen Eigentümlichkeiten aufweist.

5. *Braune, gelbbraune, rotbraune Lösungen.*

A. Wenige oder gar keine Mizellen in ursprünglicher Phase.

a) Nicht lichtempfindliche Lösungen.

Jodtrichlorid, Phenol, Essigäther, Propylalkohol, Eisessig, Chloralalkoholat. Hier scheinen echte Lösungen oder amikroskopische Pseudolösungen von beständigen Additionsverbindungen vorzuliegen, in denen die Lichtwirkung weder das Auftreten einer Photophase noch eine Farbänderung auszulösen vermag.

---

[1]) H. Siedentopf, Lichtreaktionen im Ultramikroskop (Koll.-Zeitschr. 6, 3, 1910).

Sehr interessant ist P. Waentig's Beobachtung, daß diese Additionsverbindungen durch Temperaturerhöhung zerlegt werden. So wird die Jodlösung in Eisessig bei $+190^0$ violett wie eine Lösung in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur.

b) Ausgesprochene Lichtempfindlichkeit.

In einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd treten sehr charakteristische Reaktionen auf. Neben wenigen suspendierten Jodsplitterchen liegt hier eine echte Jodlösung vor. Lichtwirkung löst das Auftreten von Gasbläschen und einer wolkenartigen Photophase von sehr zahlreichen sehr feinen Mizellen aus. Dabei entfärbt sich die Lösung.

Nach den Ergebnissen mehrerer Untersuchungen[1]) bewirkt Jod katalysatorisch, bei Licht, schon in der Kälte die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd.

Merkwürdig ist es, daß Jod andererseits imstande ist, die Katalyse des H_2O_2 durch kolloides Platin zu paralysieren. Auch sei erwähnt, daß ähnliche Reaktionen des Jods in anderen wässerigen Lösungen vorkommen können, da sich in ihnen durch aktinische Wirkung geringe Mengen von H_2O_2 bilden[2]).

Nach J. Brode läßt sich die Reaktion folgendermaßen darstellen:

I. $2\,H_2O_2 + J' = 2\,H_2O + O_2 + J'$.

II. $H_2O_2 + 2\,H + 2\,J' = 2\,H_2O + J_2$.

Reaktion I läßt sich zerlegen in:

a) $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$

b) $OJ' + H_2O_2 = H_2O + O_2 + J'$.

Reaktion II in:

a) $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$

b) $OJ' + 2\,H + J' = H_2O + J_2$.

Es handelt sich also um eine katalytische Zersetzung, einmal durch das Jodion, unter Bildung von Wasser und Sauerstoff, das andere Mal durch das Wasserstoff- und das Jodion, unter Bildung von Wasser und molekularem Jod. Zwischenprodukt wäre Hypojodit, entstanden durch Oxydation des Jodions.

Zweifellos ist es hier das molekulare Jod der Reaktion II, welches die Photophase bildet. Der Umstand, daß das Jod in Wasser weniger

[1]) G. Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 1 (1901). G. Bredig und Walton, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 114. Walton, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 185. J. Brode, Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 208.

[2]) Vgl. hierzu Ed. Thiele und Kernbaum.

löslich ist als im Superoxyd, muß den Uebergang des Jods in den kolloiden Zustand begünstigen. Nebenher findet wohl Oxydation zu Jodsäure statt, denn die Lösung entfärbt sich schließlich.

B. Zahlreiche Mizellen in ursprünglicher Phase.

a) Wenig oder nicht lichtempfindliche Lösungen.

Zu dieser Gruppe gehört die Mehrzahl der braunen Lösungen.

Alkalijodidlösungen. Die Mizellen sind hier verhältnismäßig zahlreich vertreten. Sie haben eine ausgesprochene Neigung, sich zu subkristallinischen Gebilden zusammenzuschweißen und werden von den Glaswänden adsorbiert.

Diese Lösungen nehmen eine besondere Stellung ein. Sie bilden den Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen zur Erforschung der Gleichgewichtsbedingungen zwischen den verschiedenen Verbindungen KJ ... KJ_3 ... KJ_5 ... KJ_7 ... usw.[1])

Aethylalkohol. Auch in dieser Lösung ist die kolloide Phase ziemlich reichlich vertreten. Es ist zu beachten, daß hier eine Additionsverbindung „Alkoholjodid"[2]) vorhanden ist, die nach P. Waentig durch Abkühlung isoliert werden kann.

Glyzerin. Das Jod zerfällt in sehr zahlreiche, sehr feine suspendierte Teilchen, die ähnlich wie in Wasser keine eigentliche Pseudolösung zu bilden scheinen. Die Teilchen wachsen bisweilen zu rhombischen Kristallen aus. A. Hantzsch und A. Vagt haben übrigens nachgewiesen, daß diese Lösung neben freiem Jod ein beständiges Glyzerinjodid enthält.

Pyridin. Die Lösung enthält ziemlich zahlreiche, feine ultramikroskopische Mizellen. Die flüssige Phase ist gelbbraun gefärbt.

Nitrobenzol und Azetaldehyd. Nur die den Jodkristall umgebende gesättigte und übersättigte Lösungszone enthält Mizellen.

Weitere Lösungsmittel, die zu dieser Gruppe gehören, welche keine anderen ultramikroskopischen Eigentümlichkeiten als eine mehr oder weniger reichliche kolloide Phase aufweisen, und auf die das Licht keine andere Wirkung ausübt als Adsorption der Mizellen an den Glaswänden, sind: Methylalkohol, Azeton, Essigsäureamyläther, Pfefferminzöl.

---

[1]) Vgl. hierzu G. Burgeß und Chapman, Journ. Chem. Soc. **75**, 1305. A. Noyes und A. Seidensticker, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 339 (1898).

[2]) Mc. Lauchlan, Zeitschr. f. phys. Chem. **44**, 631 (1903).



b) Ausgesprochene Lichtempfindlichkeit.

α) Auftreten einer Photophase ohne Farbänderung.

Amylalkohol. Die ursprünglichen Mizellen sind ziemlich spärlich vertreten. Aktinisches Licht bewirkt unmittelbar das Erscheinen eines sehr feinen Staubes von äußert zahlreichen, sehr gleichmäßigen Mizellen. Bei zwölfstündigem Verweilen im Dunkeln verschwinden die Mizellen vollständig und treten bei erneuter Belichtung nicht wieder auf.

Diese Erscheinungen könnten etwa auf folgende Weise erklärt werden:

1. Auflösung des Jods zu einer echten molekularen Lösung oder einer amikroskopischen Pseudolösung mit Suspension mikroskopischer Teilchen ungelösten Jods.

2. Gleichzeitige Bildung einer Additionsverbindung — Jod-Amylalkohol in echter Lösung.

3. Photolytische Reduktion dieser Verbindung bei gleichzeitiger katalysatorischer Wirkung des freien Jods und Abscheidung des überschüssigen Jods in kolloider Form, wobei sich das Jod polymerisiert und vielleicht eine unlösliche Adsorptionsverbindung bildet.

4. Das freie Jod verbindet sich im Dunkeln wieder mit dem Lösungsmittel zu einer neuen, lichtbeständigen, löslichen Verbindung.

Hier würde ein Beispiel sehr verwickelter chemischer und photochemischer Vorgänge vorliegen.

β) Auftreten einer Photophase und Entfärbung.

Terpen. Das Jod löst sich zu einer Additionsverbindung in Form farbloser Tröpfchen auf. Diese füllen sich schnell mit sehr feinen schweren Mizellen an und platzen. Die in Freiheit gesetzten Mizellen bilden einen schweren Sand. Nach einigen Minuten wachsen sich die Mizellen wieder zu Tropfen aus, die abermals platzen, um eine amikroskopische Lösung zu bilden. Im aktinischen Licht treten neue Wolken von Mizellen auf und die Lösung entfärbt sich. Die Erklärung dieser außerordentlich eigentümlichen Vorgänge dürfte folgendermaßen sein.

Die erste Additionsverbindung, die flüssigen Tröpfchen, ist unbeständig und zersetzt sich unter Freigabe von kolloidem Jod schon bei gewöhnlicher Temperatur. Hierauf bildet sich eine im überschüssigen Lösungsmittel lösliche beständigere Additionsverbindung, die alsdann durch Lichtwirkung zersetzt wird. Die hierbei entstehende

kolloide Phase unterscheidet sich wesentlich von den Photophasen in anderen Lösungsmitteln. Die Mizellen sind gelblichweiß, matt und funkeln nicht, so daß die Vermutung nahe liegt, es handle sich hier um ein Oxydationsprodukt. Vielleicht ist es J_4O_9, das neutrale Jodat des dreiwertigen Jods, welches F. Fichter[1]) als amorphen weißen Niederschlag aus der Chloroformlösung erhalten hatte, bei der Oxydation des Jods mittels Ozon.

γ) Entfärbung ohne Auftreten einer Photophase.

Terpentinöl. In ozonisiertem Terpentinöl scheinen ähnliche Vorgänge stattzufinden wie im Terpen. Das Jodsplitterchen zerfällt im roten Licht rasch zu einem Sand von gelblichen, gleichmäßigen glänzend funkelnden Mizellen. Diese verblassen in aktinischem Licht, verlieren ihren Glanz, und die ursprünglich braune Lösung wird bleichgelb[2]).

6. Farblose Lösungen.

Propylamin. Das Jod verflüssigt sich rasch zu rotbraunen Tröpfchen, die hernach eine farblose Pseudolösung bilden. Diese enthält zahlreiche stahlgraue, stark funkelnde Mizellen, die wohl als kolloide Adsorptionsverbindung angesehen werden können.

In heißer Schwefelsäure zerfällt Jod zu schweren glänzenden Teilchen, die sich bisweilen zu subkristallinischen Gebilden zusammensetzen.

II. Beziehungen zwischen dem Kolloidzustand des Jods und den Eigenschaften seiner Lösungen.

1. Kolloidzustand und scheinbares Molekulargewicht.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die auf direkter oder indirekter Messung des osmotischen Druckes der Lösungen beruhen, müssen notwendigerweise zu hoch ausfallen, wenn sich das Jod, frei oder gebunden, teilweise in kolloidem Zustand befindet. Es mag daher sein, daß die Lösungen, in welchen E. Beckmann, M. Oddo und Serra, Cl. Gautier und Charpy, sowie andere Forscher Molekulargewichte, die weit höher als 254 (J_2) waren, fanden, eine kolloide Phase enthielten. Und zwar kann dieselbe ursprünglich vor-

[1]) Compt. rend. des Trav. Soc. Helv. Sc. Nat. Session de Lausanne 1909, 38.

[2]) H. Siedentopf beschreibt Koll.-Zeitschr. 6, 4 (1910), die Veränderungen im Aussehen von Goldmizellen unter der Einwirkung von aktinischem Licht und erklärt sie als Oxydation durch bei Lichtwirkung entstandenes H_2O_2. Hier mögen bei dem Jod ähnliche Erscheinungen vorliegen.

handen gewesen, oder durch Lichtwirkung entstanden sein. Tatsächlich kommen dem Jod auch in denjenigen Lösungsmitteln die höchsten scheinbaren Molekulargewichte zu, in denen die meisten ultramikroskopischen Mizellen zu beobachten sind. So findet P. Waentig in Pyridin 1080, in Azeton 400, in Aethylalkohol 300, in Methylalkohol 310 usw.

Diese Fehlerquelle kann durch verschiedene Faktoren beeinflußt werden: Konzentration, Alter der Lösungen, Temperatur, Stärke und Dauer der Lichtwirkung u. a. Beachtenswert ist auch, daß hochmolekulare Verbindungen leicht in Kolloidzustand übergehen.

2. Kolloidzustand und Löslichkeitskurven.

Die Gegenwart oder Bildung einer Mizellarphase in gewissen Jodlösungen beeinflußt — wie es scheint — auch den Verlauf der Löslichkeitskurven bei verschiedenen Temperaturen. Die von Arctowski[1]) beobachteten Unregelmäßigkeiten sind daher nicht ausschließlich der Bildung von Additionsverbindungen zuzuschreiben, sondern können auch teilweise von dem Auftreten oder Verschwinden kolloider Phasen herrühren.

3. Kolloidzustand und Verteilungskoeffizient.

Auch der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen verschiedenen Lösungsmitteln dürfte durch den kolloiden Zustand beeinflußt werden. Bekanntlich ist diese Größe mehrfach gemessen worden (A. Hantzsch und A. Vagt, A. Hantzsch und Sebald, Strömholm). Aus seinem Verhalten bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen ist auf das Vorhandensein von Additionsverbindungen in den braunen Lösungen geschlossen worden.

4. Kolloidzustand und Lösungswärme.

Bei der Betrachtung der Waentig'schen Ergebnisse ist zu beachten, daß die Wärmetönungen verschieden sein müssen, je nachdem Jod in den gelösten oder in den kolloiden Zustand übergeht. P. Waentig hat nachgewiesen, daß die Wärmeabsorption bei der Auflösung von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln um so geringer ist, je mehr Additionsverbindung dabei entsteht, vorausgesetzt, daß diese Verbindung im überschüssigen Lösungsmittel löslicher ist als das freie Jod. So bestimmt er bei der Auflösung von 1 g Jod in:

---

[1]) A. a. O.



$CHCl_3$	−21,6 Kal.
CS_2	−20,7 „
C_6H_6	−18,4 „
C_5H_5N	+17,8 „

Es ist auffallend, daß bei den drei violetten Lösungen die Wärmeabsorption in dem Maße abnimmt, wie die Lichtempfindlichkeit zunimmt. Während die Wärmetönungen im allgemeinen negativ sind, ist sie in Pyridin positiv. P. Waentig schließt hieraus, daß in diesem Lösungsmittel ein hoher Prozentsatz von exothermer Additionsverbindung entsteht. Diese Lösung enthält andererseits zahlreiche Kolloidmizellen.

5. Kolloidzustand und optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften, Farbe und Absorptionsspektrum, hängen, wie P. Waentig nachweist, von den Gleichgewichtszuständen ab und verändern sich mit denselben. Und zwar werden hier nicht nur die Gleichgewichte zwischen freiem und gebundenem Jod in echter Lösung, sondern auch die Gleichgewichte zwischen gelöstem freien und gebundenem Jod einerseits und kolloidem ebenfalls freiem und gebundenem Jod andererseits wirksam sein.

Diese Gleichgewichte werden nach P. Waentig durch Temperatur- und Konzentrationsbedingungen verschoben. Ebenso werden sie, wie aus dem vorigen Abschnitt ersichtlich, auch durch Lichtwirkung beeinflußt. Somit kann auch diese die optischen Eigenschaften verändern. P. Waentig's Regel, nach der die Gleichgewichtsverschiebungen durch Temperaturänderung umkehrbar sein können, ist auch auf die Lichtwirkung anwendbar. Hier ist sogar die Umkehrbarkeit weit leichter nachweisbar als bei der Temperatur. So hat P. Waentig eigentlich nur nachgewiesen, daß die Farbe der violetten Lösung in Paraffinöl bei Abkühlung auf −90° in Braun übergeht, beim Wiedererwärmen violett wird und daß das Absorptionsspektrum sich in entsprechender Weise verändert. Unter dem Einfluß aktinischen Lichtes erleidet nicht nur diese Lösung, sondern auch die Lösungen in Benzol, Toluol, Xylol ganz analoge umkehrbare Veränderungen. Außerdem tritt in der Amylalkohol-Jodlösung eine Art Pseudoreversibilität auf, die übrigens mit optischen Erscheinungen nicht direkt zusammenhängt.

Häufiger sind die nicht unmittelbar umkehrbaren Vorgänge, und zwar findet nach P. Waentig bei Abkühlung eine Verschiebung der Absorptionsbanden im Spektrum nach der Seite der kürzeren Wellenlängen (violett), bei Erwärmung in der entgegengesetzten Richtung statt (rot). Entsprechend nimmt die Farbe der Lösungen im ersten

Falle einen braunen Ton an, im zweiten wird sie violett. Im ganzen herrscht bei höheren Temperaturen der violette Typus der Lösungen vor, bei niederen der braune. Erwähnt wurde schon, daß die Lösung in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur braun, bei $+190^{0}$ violett ist; die Lösung in Paraffinöl ist bei gewöhnlicher Temperatur violett, bei -90^{0} braun (P. Waentig). Einige Ausnahmen machen sich allerdings auch geltend. So verschiebt sich die Absorptionsbande in der Lösung von J in $POCl_3$ von 570—460 $\mu\mu$ bei $+18^{0}$ nach 500—440 $\mu\mu$ bei $+190^{0}$. Dieser starken Verschiebung entspricht auch wieder eine ausgesprochenere Abhängigkeit der Photophase von der Temperatur. Die Photophase weicht übrigens nicht von der angedeuteten Regel ab, sie verschwindet bei höherer Temperatur.

In den lichtempfindlichen (violetten) Lösungen bewirkt das Licht ähnliche Erscheinungen wie die Abkühlung. Man könnte sagen, bei intensiver Lichtwirkung herrscht der braune, bei Dunkelheit der violette Typus vor. Das kommt bei den im vorigen Abschnitt als phototrop bezeichneten Lösungen deutlich zum Ausdruck und macht sich in Veränderungen des Absorptionsspektrums geltend, wie aus den in nachstehender Tafel angeführten Zahlen ersichtlich.

Lösungsmittel	Stellung der Absorptionsbanden	
	vor der Belichtung	nach der Belichtung
Chloroform	I. 551—(506)—472 II. Von 412 abwärts	I. 551—(486)—447 II. Von 404 abwärts
Toluol	I. 559—(571)—479 II. Von 418 abwärts	I. 566—(496)—453 II. Von 406 abwärts

Die eingeklammerten Zahlen geben die Stellung der Schwerpunkte der Absorptionsbanden an.

Zur Untersuchung dieser Spektren wurde eine dünne Schicht der jeweiligen Lösung im Mikrospektroskop bei schwacher Beleuchtung beobachtet, und die Stellung der Absorptionsbanden genau gemessen. Hierauf wurde die Lösung mehrmals auf je 15—30 Minuten der Einwirkung von starkem, im optischen Apparat kondensiertem Bogenlicht ausgesetzt (mit Zwischenschaltung eines Behälters voll Wasser zur Absorption der Wärmestrahlen) und die Messung wiederholt.

Es findet auch hier eine zwar schwache, aber ausgesprochene Verschiebung der Absorptionsbanden gegen das violette Ende des Spektrums hin statt. Diese Erscheinung ist beim Toluol mit Braunfärbung der Lösung verbunden, im Chloroform tritt keine Farbänderung auf. Die Farbänderung und Verschiebung der Absorptions-

banden in dem angedeuteten Sinne ist nun in allen ultramikroskopisch untersuchten Fällen mit dem Auftreten einer kolloiden Phase verbunden, so daß die Vermutung nahe liegt, es sei das jeweils sich bildende Kolloid, das die Aenderung der optischen Eigenschaften hervorruft.

Ist diese Vermutung richtig, so wäre die Ansicht P. Waentig's und anderer Forscher, nach der die braune Färbung von den Additionsverbindungen herrührt, dahin einzuschränken, daß sie eben auch durch das Kolloid verursacht werden kann. In manchen Fällen mag sogar das Kolloid stärker gefärbt sein, als die Additionsverbindung. Das könnte z. B. speziell bei den phototropen Lösungen zutreffen.

Nach dem Gesagten ist es einzusehen, daß die von P. Waentig im Absorptionsspektrum der Chloroformlösung bemerkten Unregelmäßigkeiten, die bisweilen bald nach Auflösung, bisweilen auch erst nach Wochen und Monaten auftraten, unabhängig waren von dem Grade der Reinheit des Lösungsmittels und den Lösungen gewisse Aehnlichkeit mit den braunen Lösungen verliehen: wenn nämlich die genannten Lösungen nicht sicher gegen aktinisches Licht geschützt waren, so mußte in ihnen, je nach den Lichtbedingungen, über kurz oder lang eine mizellare Photophase auftreten, die dem Forscher, der sie nicht ultramikroskopisch untersuchte, entgangen ist, und die jene Verschiebungen zur Folge hatte.

Soweit der bräunliche oder braune Farbton der Jodlösungen, sowie die Stellung der Absorptionsbanden durch das Kolloid bedingt wird, muß auch die Konzentration der Lösungen auf die optischen Eigenschaften einen Einfluß haben. Da — wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden soll — die kolloide Phase nur so lange besteht, als sie in der flüssigen unlöslich ist, muß sie bei zunehmender Verdünnung abnehmen und schließlich ganz in Lösung übergehen. Die Absorptionsbanden müßten sich alsdann bei Verdünnung gegen das rote Ende des Spektrums verschieben, der braune Ton abnehmen.

Die Empfindlichkeit der verschieden gefärbten Jodlösungen gegen verschiedene Strahlengattungen muß offenbar verschieden sein. Nach dem Gesetz von J. M. Eder sind in lichtempfindlichen Stoffen gerade die absorbierten Strahlen photochemisch wirksam. Nun absorbieren die braunen Lösungen vorwiegend blaue und violette Strahlen (Wellenlänge 350—300 $\mu\mu$), die violetten Lösungen dagegen gelbe und grüne Strahlen (Wellenlänge 560—460). Also werden die violetten Lösungen gegen diese, die braunen gegen jene Strahlengattungen empfindlich sein, und ferner wird die Empfindlichkeit einer bestimmten Lösung bei

steigender Verdünnung, sowie bei steigender Temperatur gegen gelbe und grüne Strahlen, bei Abnahme von Verdünnung und bei Temperaturerniedrigung gegen blaue und violette Strahlen zunehmen.

6. Mizellarphasen und Temperatur.

Da die Mizellarphase nur so lange neben der flüssigen Phase bestehen kann, als sie in dieser unlöslich ist, die Löslichkeit aber unter sonst gleichen Bedingungen mit steigender Temperatur zunimmt, muß offenbar die Mizellarphase entsprechend der Temperatursteigerung abnehmen bis zur vollständigen Auflösung. Bei nachfolgender Abkühlung der Lösung muß sie wieder auftreten.

Das Gleichgewicht

$$\text{disperse Phase} \rightleftarrows \text{flüchtige Phase}$$

verschiebt sich also mit der Temperatursteigerung im Sinne des oberen Pfeiles, die Dispersion wächst mit der Temperatur, die Löslichkeit wächst mit der Dispersion.

Das gleiche gilt von der Mizellarphotophase, wie besonders an den Lösungen von Jod in Xylol, Toluol, Chloroform beobachtet werden konnte. Der Einfluß der Temperatur in diesen Lösungen macht sich nicht nur in Adsorptionserscheinungen geltend, sondern oberhalb bestimmter Temperaturen tritt die Photophase überhaupt nicht mehr auf, und zwar liegt diese Temperaturgrenze um so höher, je stärker die Lichtwirkung ist. Besonders deutlich ist diese Wechselbeziehung von Lichtwirkung und Temperatur bei der Xylollösung.

Kuntze Fechner[1]) hat die Beobachtung an Silbersalzen gemacht, daß jeder Lichtstärke bestimmte Temperaturgrenzen entsprechen, außerhalb deren phototrope Stoffe keine Farbänderung mehr erleiden. Eine ganz analoge Regel läßt sich für die lichtempfindlichen Jodlösungen aufstellen.

Jeder Lichtstärke entspricht eine bestimmte Temperatur, oberhalb welcher die Photophase nicht auftritt oder verschwindet, wenn sie sich vorher gebildet hat.

7. Mizellarphasen und Konzentration.

P. Waentig hat nachgewiesen, daß das Gesetz von Beer auf verdünnte Jodlösungen nicht anwendbar und daß das Verhältnis

---

[1]) In R. Luther und J. Plotnikoff, l. c.

[2]) C_{J_2} Konzentration des freien molekularen Jod, $C_{J_2 D}$ Konzentration der Additionsverbindung.

$\frac{C_{J_2}}{C_{J_2} D}$[2]) von der Verdünnung abhängig ist. Diese Erscheinung mag oftmals im Anwachsen oder Abnehmen einer kolloiden Phase begründet sein. Ihr Zusammenhang mit der Lichtempfindlichkeit und den Absorptionsspektren ist schon im § 5 erwähnt worden.

III. Mizellarphasen und Konstitution des Lösungsmittels.

Es scheint bislang noch nicht möglich zu sein, eine allgemeine Regel aufzustellen, nach der sich voraussagen ließe, ob Jod in einem Lösungsmittel von bestimmter Natur und Konstitution eine echte Lösung oder eine Pseudolösung bilden werde, und ob die Lösung lichtempfindlich sein wird oder nicht. Diese Eigenschaften stehen offenbar in engem Zusammenhang mit den Eigentümlichkeiten der Additionsverbindungen von Jod und Lösungsmittel. Das Verhalten der letzteren ist wiederum abhängig von ihren konstitutiven Eigenschaften und der gegenseitigen Affinität der addierten Molekeln.

Lichtempfindlichkeit und optische Eigenschaften der Lösungen werden qualitativ und quantitativ bedingt durch die Natur des Lösungsmittels selbst und, ferner, durch die Beständigkeit der Additionsverbindung, die von einem Lösungsmittel zum andern wechselt. Die Wirkung des Lichtes auf Additionsverbindungen kann sich, je nachdem, in Transpositionen und Reduktionen mehr oder weniger tiefgreifender Art äußern. Auf hinreichend beständige Additionsverbindungen wird das Licht gar keine Wirkung ausüben.

Die Fähigkeit gelöster Stoffe mit den Lösungsmitteln Additionen einzugehen, ist bekanntlich auch vom Assoziationszustand des Lösungsmittels abhängig: die Affinität der Jodmolekel zu der Flüssigkeitsmolekel muß größer sein als die der Flüssigkeitsmolekeln zueinander, um Additionen zu bewirken. Für die Lichtempfindlichkeit spielt das Verhältnis der Stärke der Affinität der Flüssigkeitsmolekel zur Jodmolekel zweifellos eine wichtige Rolle: die Flüssigkeiten, deren Molekel starke Affinität zum Jod besitzen (z. B. Anilin), werden somit nicht lichtempfindliche Lösungen geben. In Flüssigkeiten, deren Molekeln sehr stark assoziiert sind, wird Jod sich frei und in echter Lösung befinden. Unbeständigere, also entsprechend lichtempfindlichere Additionsprodukte werden sich vorwiegend in Flüssigkeiten mit schwächer assoziierten Molekeln bilden. Ein Vergleich mit den Assoziationsfaktoren läßt auch einen gewissen Parallelismus mit der Neigung des Jods, in den entsprechenden Flüssigkeiten Pseudolösungenzu bilden, erkennen. Indessen beweisen zahlreiche Ausnahmen, daß die Polymerisation des Lösungsmittels jedenfalls nicht allein ausschlaggebend ist.

Nach der in dem vorigen Abschnitt gegebenen Regel wirken Licht und Wärme in entgegengesetzter Richtung. Diese Erscheinung könnte mit Hilfe der von Karl Drucker[1]) aufgestellten mathematischen Theorie erklärt werden. Drucker betrachtet die Flüssigkeiten unter normalen Bedingungen als verdünnte Lösungen monomerer Molekeln in einer großen Masse polymerisierter Komplexe. Das Gleichgewicht

$$\text{monomer} \rightleftarrows \text{polymer}$$

scheint sowohl durch Licht- wie durch Wärmewirkung verschoben zu werden. Da nun die kondensierende Wirkung des Lichtes auf organische Flüssigkeiten wohl bekannt ist, bewirkt offenbar das Licht eine Verschiebung im Sinne des oberen Pfeils, Wärmezufuhr hingegen eine solche in entgegengesetzter Richtung. Die Neigung zu der Bildung von Additionsverbindungen hängt in jedem Lösungsmittel von jenem Gleichgewicht ab, und da die monomeren Molekeln bei weitem reaktionsfähiger sind, als die polymeren, wird offenbar die Addition durch Wärmezufuhr begünstigt, durch Lichtwirkung dagegen beeinträchtigt und gegebenen Falles rückgängig gemacht werden.

IV. Die Natur des Kolloides.

Obwohl in der Mehrzahl der Fälle die ultramikroskopische Beobachtung allein nicht ausreicht, um mit einiger Sicherheit die Natur der Mizellarphase zu erkennen, scheint es doch jedenfalls ausgeschlossen, daß die Photophase in einer an Lösungsmittel reicheren Additionsverbindung bestehen könnte, als eine etwa in ursprünglicher Lösung befindliche. Denn es liegt kein hinreichender Grund zu der Annahme vor, daß die Löslichkeit solcher neuen Additionsverbindungen in dem Maße abnehmen könnte, wie ihr Gehalt an Lösungsmittel zunimmt. Es ist im Gegenteil anzunehmen, daß die Mizellarphase, und zwar sowohl die ursprüngliche, wie die Photophase, in einer mehr oder weniger jodreichen Additions- oder Adsorptionsverbindung bestehen wird, soweit sie nicht ungelöstes molekulares Jod darstellt. Als solch letzteres ist jedenfalls die Photophase in den Lösungen von Jod in Benzol, Toluol, Xylol, auch wohl in Chloroform und etwa in Schwefelkohlenstoff, sowie in Phosphoroxychlorid anzusehen. In den übrigen Lösungen bleibt die Natur der Mizellarphasen unentschieden. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den ursprünglichen Mizellarphasen und den Photophasen scheint nicht zu bestehen.

[1]) Grundlagen einer allgemeinen Zustandsgleichung. Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 616 (1909).



A. Freies Jod.

Wenn die kolloide Phase in freiem Jod besteht, so kann sie

1. aus der freiwilligen Dispersion des festen Jods direkt hervorgehen. In diesem Falle sind neben ultramikroskopischen Mizellen auch mikroskopische Teilchen zu beobachten.

Diese Erscheinung scheint ein Seitenstück zu der freiwilligen Emulsion fester Säuren in Seifenlösungen zu bilden. Die in dem Ultramikroskop direkt zu beobachtende feine Verteilung des Jods ist ein Beispiel für Transformationen freier Oberflächenenergie zweiter Art, wie Wo. Ostwald sie beschreibt. Was insbesondere die freiwillige Dispersion des Jod durch Lichtwirkung betrifft, hängt sie sicher mit allgemeinen Erscheinungen zusammen, zu denen auch die Dispersion gewisser Metalle unter Bildung von Pseudolösungen durch ultraviolette Strahlen gehört[1]).

2. Die Pseudolösung kann auch durch Polymerisation von anfangs in Lösung befindlichem Jod entstehen, wenn gleich nach E. Beckmann in echten Lösungen das Jod als J_2 und nicht in höheren Molekularaggregaten vorkommt. Die polymeren Jodmolekeln werden in vielen Fällen mit dem Lösungsmittel oder in diesem vorkommenden Elektrolyten Adsorptionsverbindungen bilden und in dieser Form als Mizellen sichtbar werden.

Ueberhaupt muß von der dispersen Phase nach der flüssigen ein stetiger Uebergang stattfinden, indem der Mizellkern von reinem Jod J_{2n} mit Schichten von Adsorptionsverbindungen umlagert sein wird, deren Jodgehalt nach außen abnimmt:

J_{2n} ... $J_{2n}D$ ... $J_{2n-2}D$ ... $J_{2n-4}D$ ... (D bedeutet Lösungsmittel).

So wird z. B. in Jodkaliumjodlösung die flüssige Phase gebildet durch Lösung der Ionen, Molekeln und Molekularaggregate:

1. $K^{\cdot}$, J', J'_3
2. KJ, J_2
3. $KJ.J_2$, $KJ.J_4$, $KJ.J_6$ ...

Diese letzteren, zu höheren Aggregaten verdichtet, bilden in umgekehrter Reihenfolge die kolloide Phase:

J_{2n}, ... $J_{2n}KJ$, ... $J_{2n-2}KJ$, ... $J_{2n-4}KJ$ ...

B. Additionsverbindung.

Besteht die kolloide Phase in einer Additionsverbindung von bestimmten Verhältnissen $J_{2n}D_m$, so ist anzunehmen, daß sie in diesen Zustand übergeht, weil sie unter den gegebenen Temperatur- und

[1]) Vgl. The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 6, 129 (1910).

Konzentrationsbedingungen schwer löslich und die flüssige Phase mit ihr gesättigt ist. Jedenfalls scheint die Additionsverbindung in allen Fällen reich an Jod zu sein, was gerade die Schwerlöslichkeit bedingen mag. In Jodkalijodlösung könnte diese Additionsverbindung als

$$(KJ.J_{2n})\,\frac{K^{\cdot}}{J'}$$

dargestellt sein, und die Reihe der von ihr gemäß obiger Erklärung adsorbierten Verbindungen wäre

$$(KJ.J_{2n})\ \ldots\ (KJ.J_{2n-2})\ \ldots\ (KJ.J_{2n-4})\ \ldots\ \text{usw.}$$

Eine weitere Ursache der Kolloidbildung wäre hier noch das hohe Molekulargewicht der Additionsverbindungen, welches in der Reihe $KJ_3 = 293$, $KJ_5 = 430$, $KJ_7 = 547$, $KJ_9 = 647$ stark anwächst.

Die Hypothese B scheint den Tatsachen besser zu entsprechen, denn in den violetten Lösungen, die verhältnismäßig wenig Additionsverbindung enthalten, ist meist keine ursprüngliche Kolloid-Phase zu beobachten, viele braune, an Additionsverbindung reiche Lösungen dagegen enthalten zahlreiche Mizellen, deren Aussehen von der Natur des Lösungsmittels abzuhängen scheint.

Das Auftreten der Photophase erklärt sich jedenfalls aus der unter Umständen geringen Löslichkeit des Jods oder jodreicher Additionsverbindungen sowie aus der Neigung des Jodions, eine Ladung zu verlieren und in den Zustand neutraler Molekeln überzugehen[1]), wobei leicht Gelbildung entsteht und Adsorption der Mizellen stattfindet. Diese Verhältnisse bilden den Gegenstand des nächsten Abschnittes.

V. Versuche einer Theorie der Lichtempfindlichkeit der Jodlösungen.

In den Lösungen von Jod in Wasserstoffsuperoxyd, Terpen und Terpentinöl ruft aktinisches Licht Oxydationserscheinungen hervor, die sich sehr wesentlich von den Vorgängen in allen anderen beobachteten lichtempfindlichen Lösungen unterscheiden. Sie sind bedingt durch die besondere Natur des Lösungsmittels oder ihm beigemengter oxydierender Stoffe, rein chemische Erscheinungen, die in keinem direkten Zusammenhang mit der an den anderen Lösungen beobachteten Lichtempfindlichkeit stehen. Als diese sollen hier nur die Eigenschaft, eine Mizellarphotophase zu bilden, und der Phototropismus bezeichnet werden.

Wenn im II. Abschnitt dieses Aufsatzes darauf hingewiesen wurde, daß die Stellung der Absorptionsbanden und die Farbe der Lösungen nicht als unbedingtes Kriterium für das Vorhandensein von Additions-

---

[1]) P. Walden.

verbindungen anzusehen ist, und diese Eigenschaften ebensowohl durch die kolloide Phase bedingt werden können, so darf man immerhin aus der Farbe vieler mizellenfreier Lösungen auf die Gegenwart von Additionsverbindungen schließen, die außerdem gemäß den Ergebnissen der Arbeiten der in der Einleitung genannten Forscher wohl als erwiesen zu erachten ist. Und diese stützen sich ja nicht nur auf die optischen Eigenschaften der Lösungen. In diesem Sinne ist auch das im III. und IV. Abschnitt Gesagte aufzufassen, und daselbst wurde schon darauf hingedeutet, daß die Beständigkeit der Additionsverbindungen in sehr weiten Grenzen schwanken muß. Additionsverbindungen sind nach alledem in allen Jodlösungen in mehr oder weniger großer Menge enthalten (mit Ausnahme vielleicht einiger reinvioletter Lösungen). Nach E. Beckmann ist außerdem in den meisten Jodlösungen auch freies, molekulares Jod J_2 in verschiedenen Verhältnissen zugegen, und zwar am meisten in den violetten Lösungen. Der bedeutende Einfluß der Temperatur auf die Lichtempfindlichkeit der Jodlösungen ist schon im II. Abschnitt, § 5, 6 und 7, erörtert worden; daselbst wurden auch Vermutungen über den Einfluß der Konzentration ausgesprochen. Auf die polymerisatorische Wirkung des Lichtes in Flüssigkeiten ist auf Grund der Drucker'schen Theorie schon hingewiesen worden (Abschnitt III). Diese Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß die als Lichtempfindlichkeit bezeichnete Erscheinung auf die folgenden Bedingungen zurückzuführen sein mag:

1. Eine bei bestimmter Temperatur nahezu gesättigte Lösung;
2. Gegenwart von freiem Jod;
3. Gegenwart einer labilen Additionsverbindung.

Unter diesen Bedingungen scheint die Lichtwirkung in einer photolytischen Reduktion der Additionsverbindung zu bestehen. Es wäre demnach eine Verallgemeinerung der Erklärung der Vorgänge im Amylalkohol (vgl. S. 346). Das freie Jod würde als positiver Katalysator wirken, ohne den die Geschwindigkeit des photolytischen Vorganges unendlich klein wäre. Diese Annahme kann durch die Tatsache begründet werden, daß ähnliche Wirkung des Jods mehrfach in anderen Fällen beobachtet worden ist. Bei den Vorgängen im Wasserstoffsuperoxyd wurde die Katalyse desselben durch Jod schon erwähnt. Nach Scholl[1]) ist die Gegenwart einer Spur Jod erforderlich, um die mechanische Veränderung des Jodsilbers durch Lichtwirkung hervor-

[1]) Archiv für Photogr. 1, 241 (zit. in Lüppo-Cramer, Koll.-Chemie u. Photogr., Koll.-Zeitschr. 6, 9, 1910, und 7, 42, 1910). Vgl. auch Schultz-Sellack, Photochemie 122.

zubringen. Auch manche andere photochemische Reaktion wird durch Anwesenheit von Jod beschleunigt. In Fällen, wo Jod in ursprünglicher kolloider Phase vorhanden ist, können die Mizellen die Rolle von „Reaktionskernen" spielen[1]).

Fehlt eine der genannten Bedingungen, so wird keine sichtbare Lichtreaktion eintreten. So mag in den nicht lichtempfindlichen braunen Lösungen alles Jod in Additionsverbindungen gebunden sein; es würde dann der Katalysator fehlen. Der Umstand, daß die meisten lichtempfindlichen Lösungen gerade unter den violetten sind, läßt eben vermuten, daß das Jod zur Reaktion erforderlich ist. Die Additionsverbindung muß nicht allein vorhanden sein, sie muß auch die Eigenschaft einer gewissen Labilität haben. In der Petrollösung mag die Additionsverbindung zu beständig sein, um durch Lichtwirkung zersetzt zu werden, daher ist diese Lösung nicht lichtempfindlich, obwohl sie freies Jod neben einer Additionsverbindung enthalten muß.

Bei der photolytischen Reduktion der Additionsverbindung bildet sich entweder freies Jod, oder eine an Jod reichere Additionsverbindung als die ursprüngliche. Wie schon angedeutet worden, müssen diese Stoffe in dem betreffenden Mittel weniger löslich sein, als die ursprüngliche Verbindung. Auch läßt sich annehmen, daß die ursprüngliche Lösung an ihnen gesättigt ist: die durch Lichtwirkung neu hinzutretenden Mengen müssen also in die Kolloid-Phase übergehen. Im II. Abschnitt, § 5, wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die braune Färbung des Kolloids stärker als die der Additionsverbindung sei und demgemäß beim Uebergange von dieser zu jenem eine Verschiebung der Spektralabsorptionsbanden zum Violett stattfinden kann[2]). Der Phototropismus der rotvioletten Lösungen von Jod in den Kohlenwasserstoffen bekräftigt diese Annahme. Schon ihre rötliche Färbung weist auf ein verhältnismäßig großes Quantum Additionsverbindung hin, welche in die stärker braun gefärbte Photophase übergeht und so den Farbumschlag verursacht. Es ist anzunehmen, daß der nämliche Vorgang auch in den reinvioletten Lösungen (CS_2, CCl_4, $CHCl_3$) stattfindet, die indessen eine geringere Quantität Additionsverbindung enthalten. Dementsprechend ist auch die Photophase weniger dicht, und ihre Färbung wird von dem Violett des freien Jods übertönt. Daher sind diese Lösungen nicht phototrop.

Bei erhöhter Temperatur ist sowohl das freie Jod als auch die Additionsverbindung löslicher, die Lösung ist nicht mehr gesättigt,

[1]) Weigert, Chem. Lichtwirk., Ann. d. Physik 24, 1907.
[2]) Vgl. hierzu auch die Tafel S. 350.



infolgedessen bleiben die photolytischen Reduktionsprodukte in Lösung und diese scheint nicht mehr lichtempfindlich zu sein.

Unter den genannten Bedingungen bildet sich, aus einem molekular dispersen System, eine mizellare Phase: es findet Abnahme der Aktions-Oberfläche statt. Diesem Vorgang muß eine Zunahme der freien Oberflächenenergie entweder als positive Wärmetönung oder als Zunahme der Oberflächenspannung entsprechen[1]). Das letztere ist wahrscheinlicher; es würde alsdann die Photoenergie in einem der Thermoenergie entgegengesetzten Sinne wirken. Wie ersichtlich, entspricht das vollkommen den oben beschriebenen Erscheinungen.

Selbstverständlich müssen alle Erscheinungen, die eine Aenderung der freien Energie an der Grenzfläche zweier Phasen herbeiführen, auf die Adsorption wirken, die ja von dieser freien Energie abhängt. Die Photoenergie scheint hier in derselben Weise wirksam zu sein wie die elektrische Energie. Nach dem Gesetz von Wo. Ostwald ergibt sich positive Adsorption aus allen Wirkungen, welche die Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen vermindern. Nun wirkt bekanntlich aktinisches Licht ausgleichend auf elektrische Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen, es muß also die Adsorption begünstigen. Viele photochemische Vorgänge werden offenbar durch die bei Adsorption stattfindende Verdichtung ausgelöst. Wie ersichtlich, nähert sich diese Theorie der Weigert'schen (a. a. O), nach der durch Lichtwirkung eine Reihe neuer Molekularkomplexe gebildet werden, die als Reaktionskerne wirken, d. h. die die Eigenschaft besitzen, durch Adsorption und Kondensation an ihrer Oberfläche chemische Reaktionen katalytisch zu beschleunigen.

Die durch Lichtwirkung bedingte Adsorption ist also der mechanischen Adsorption[2]) entgegengesetzt, die eine Abnahme der freien Energie des Systems, nämlich der Oberflächenspannung, zur Folge hat. Denn die Abnahme der Potentialdifferenz durch Lichtwirkung muß eine Steigerung der Oberflächenspannung bedingen, die in manchen Fällen chemische und physikalische Reaktionen auslösen können, welche das System auf die ursprüngliche energetische Potentialdifferenz zurückbringen, sobald die Lichtwirkung aufhört. Hierin scheint die Ursache der Umkehrbarkeit vieler photochemischer Vorgänge zu liegen.

---

[1]) Die photolytische Zersetzung von J_2O_5 und von HJO_3 ist endotherm. Dagegen sind die Photopolymerisationen exotherm: das Reaktionsprodukt ist beständiger. Eder, Photochemie, 60.

[2]) Wo. Ostwald. Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909), 435.

Zusammenfassung.

Jod kann sich in seinen Lösungsmitteln in folgenden sieben Zustandsformen befinden:

1. Jod-Ionen J' und J_3'. Sie gehen aus der elektrolytischen Dissoziation der Additionsverbindungen hervor, denn P. Waentig hat nachgewiesen, daß verdünnte Lösungen eine gewisse Leitfähigkeit besitzen. In wässerigen Lösungen muß außerdem noch ein Ion JO' vorhanden sein.

2. Freies Jod J_2 in echter Lösung.

3. Freies Jod als ultramikroskopische, wohl auch als amikroskopische Mizelle. Sie besteht in einem Komplex polymerisierter Molekeln und ist verbunden mit adsorbierten Elektrolyten, die aus der flüssigen Phase stammen.

4. Freies Jod als mikroskopisches Teilchen in der Flüssigkeit suspendiert.

5. Gebundenes Jod in echter Lösung: eine Additionsverbindung von bestimmten Verhältnissen von der Form J_2D_n, aus Jod und Lösungsmittel.

6. Gebundenes Jod in der polymerisierten Molekel einer echten Additionsverbindung in kolloidem Zustand.

7. Jod als mizellare Adsorptionsverbindung von unbestimmter Zusammensetzung, die sich je nach den herrschenden Bedingungen von Konzentration, Temperatur und Belichtung verändert.

Jede Aenderung der freien Energie muß die verwickelten Gleichgewichte zwischen diesen Zuständen verschieben und diese Verschiebungen müssen gewisse physikalische Eigenschaften der Lösung beeinflussen. So sind Farbänderungen nicht ausschließlich dem Auftreten von gelösten Additionsverbindungen, sondern auch dem Auftreten der kolloiden Phase von freiem Jod zuzuschreiben.

Die kolloide Phase ist je nach den Umständen:

1. freies Jod, entstanden durch freiwillige Dispersion des festen Jods oder durch Polymerisation des gelösten Jods;

2. Jod-Lösungsmittel-Additionsverbindung, die durch Adsorption modifiziert werden kann.

Die Lichtempfindlichkeit der Jodlösungen, soweit sie sich im Auftreten einer Photophase und in einer Farbänderung äußert, beruht höchstwahrscheinlich in einer photolytischen Reduktion der Additionsverbindungen unter bestimmten Bedingungen der Temperatur und Konzentration, sowie unter Mitwirkung von freiem Jod als Katalysator.

Lausanne, im Februar 1912.

Ueber den Zusammenhang von elektrischen, mechanischen und chemischen Vorgängen im Muskel.*)

(Kolloidchemie der Muskelkontraktion.)

Von Wolfgang Pauli. (Eingegangen am 15. Mai 1912)

Unter allen Problemen in der Physiologie gibt es nur wenige, die einen so mächtigen Reiz auf die hervorragendsten Vertreter dieses Faches ausgeübt haben wie das der Muskelkontraktion, und jeder Versuch, auf diesem Gebiete Umschau zu halten, hinterläßt einen tiefen Eindruck von der überwältigenden Fülle gedanklicher Arbeit und experimentellen Geschickes, die in den zahlreichen, kaum mehr übersehbaren Studien niedergelegt sind. Und dennoch dürfte selbst derjenige, der bereit ist, einzelne Leistungen in der Muskelphysiologie den schönsten Blüten der Wissenschaft an die Seite zu stellen, auch heute der Ansicht eines ebenso klaren als feinsinnigen Physiologen, Wilhelm Biedermann, zustimmen, die dieser vor drei Jahren einer Uebersicht über die Theorien der Muskelkontraktion vorangestellt hat, daß es nämlich trotz Heranziehens aller möglichen Kräfte zur Erklärung der Kontraktionserscheinungen nicht gelungen ist, der Lösung dieses, wie Du Bois-Reymond sagt, fast hoffnungslos dunklen Problems wesentlich näher zu kommen.

Bei der Zusammenziehung und Erschlaffung des Muskels sehen wir mit den mechanischen elektrische und chemische Vorgänge in einer gesetzmäßigen Weise verbunden und dürfen deshalb als fundamentale Forderung an eine leistungsfähige Kontraktionstheorie nicht nur die Wiedergabe von Beziehungen einiger Einzelvorgänge beanspruchen, sondern die Herstellung des Zusammenhanges aller Grundphänomene unter Berücksichtigung der Struktur des Muskels und der Energetik seiner Prozesse.

*) Vortrag in der morphologisch-physiologischen Gesellschaft in Wien am 13. Mai 1912.

Allein so zahlreich die Hypothesen über den Ursprung der elektrischen und mechanischen Kräfte im Muskel sind, so liegen doch nur höchst unvollkommene Versuche vor, alle Vorgänge in ihm begrifflich zu jener innigen Gemeinschaft zu verknüpfen, die uns in Wirklichkeit so sinnfällig und zwingend entgegentritt. Im besten Falle sind die Anschauungen, welche nach der einen Richtung mehr oder weniger konsequent durchgeführt sind, nach der anderen nur durch meist flüchtige und allgemeine Andeutungen ergänzt, die kaum mehr als Anregungen vorstellen.

Es scheint nun, daß ein fruchtbares Erfassen des gesamten Komplexes von Vorgängen bei der Muskelaktion durch die Anwendung jener Fortschritte möglich ist, die uns die letzten Jahre in der Erkenntnis der Zustandsänderungen der Eiweißkörper gebracht haben. Allerdings dürfen Sie, selbst wenn damit in mancher Hinsicht ein neues Element in die Behandlung unseres Problemes eingeführt wird, nicht erwarten, durchwegs neuen Vorstellungen in unserer Auffassung zu begegnen. Bei der wunderbaren Vorarbeit, die hier von allerersten Denkern und Forschern geleistet worden ist, haben wir uns vielmehr sorgfältig bemüht, soweit es irgend möglich erschien, in deren Bahnen zu wandeln und erst dort von ihrer Richtung abzulenken, wo uns unsere besonderen Erfahrungen eines anderen belehrten. In diesem Sinne bitten wir es als einen Vorzug zu betrachten, daß Sie in unserem, wie wir hoffen möchten, harmonischen Bilde der Muskeltätigkeit die vertrauten Züge wiederfinden, welche das Ergebnis der unvergänglichen Lebensarbeit unserer Vorgänger darstellen.

I.

Eine jede Betrachtung der elektrischen Vorgänge im tätigen Muskel muß darauf gegründet sein, daß sich die kontrahierte Stelle gegenüber der ruhenden elektronegativ verhält, so daß zwei passend gelegene Punkte der Muskeloberfläche beim Passieren der Kontraktionswelle, den bekannten doppelphasischen Aktionsstrom liefern.

Wir sind nun in unseren Versuchen über den Ursprung der elektromotorischen Kräfte des Muskelstroms von zwei wohl allgemein anerkannten Tatsachen ausgegangen. Die erste ist, daß im tätigen Muskel eine Produktion von Säure (regelmäßig nachgewiesen ist Milchsäure) stattfindet, und die zweite, daß das Sarkoplasma, in welches die Muskelfibrillen eingebettet sind, die Hauptstätte des spezifischen Muskelstoffwechsels darstellt. Die Muskelfibrillen wären also im Momente der Muskeltätigkeit von säureproduzierenden Hüllen umschlossen. Diese

in irgendeiner Form von verschiedenen Forschern gemachte Annahme schließt aber auch die Folgerung in sich, daß die Säuerung des Sarkoplasmas, bei den in Betracht kommenden Schichtdicken und überaus penetrationsfähigen Säuren, im nächsten Augenblick von einem Uebertritt der Säure in die Fibrillen und bald in die Gewebsflüssigkeit des Muskels gefolgt sein wird. Es war nun die nächste Frage, ob ein solches System Sitz einer genügend großen elektromotorischen Kraft werden kann, so daß die Aktionsströme darauf zurückgeführt werden können.

Bekanntlich tritt an der Grenze einer Elektrolytlösung und des reinen Lösungsmittels, z. B. von Chlornatrium und Wasser, eine elektromotorische Kraft auf, die mit der ungleichen Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zusammenhängt. Bei der Diffusion eilt das beweglichere Ion — in unserem Falle das negative Chlorion — dem anderen voraus, und die Folge davon ist, daß das benachbarte Medium die Ladung des schneller wandernden, die ursprüngliche Elektrolytlösung die des zurückbleibenden Ions annehmen wird. Solche Diffusionspotentiale stellen den einfachsten Typus einer Kette ohne metallischen Leiter dar. Sie sind in der Regel sehr schwach und nur wo große Unterschiede in den Ionenbeweglichkeiten vorhanden sind, können sie höhere Werte erreichen. Am stärksten sind die Diffusionspotentiale mit Säuren als Elektrolyt. Das positive Wasserstoffion der Säuren hat die höchste bekannte Wanderungsgeschwindigkeit 318 (bei 18^0), während die der negativen Säureionen zwischen 30 und 60 schwankt, und so lag nichts näher, als den Aktionsstrom und ebenso den Längsquerschnitt- oder Demarkationsstrom auf eine Säurekette zurückzuführen. Die Uebereinstimmung ist vor allem in bezug auf die Stromesrichtung eine eklatante, denn da das positive H-Ion soviel rascher wandert als das Säureion, so müßte die Stelle der Säurebildung gegen andere Teile des Muskels stets negativ sein, was auch tatsächlich genau zutrifft. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, daß die von einfachen Säurekonzentrationsketten gewonnenen elektromotorischen Kräfte noch immer weit unter den am Muskel beobachteten zurückbleiben, und es mußte fernerhin Bedenken erwecken, ob Ketten von so einfachem Aufbau ohne Berücksichtigung der übrigen Stoffe im Muskel auch zur Darstellung der elektrischen Vorgänge in demselben zulässig sind. So ließ man die einfache Säurekonzentrationskette als Erklärungsprinzip für den Muskelstrom fallen, zumal man durch die am häufigsten gemachte Annahme von der Kohlensäure als wirksamen Elektrolyten neue Schwierigkeiten nicht umgehen konnte. Daß die Elektrizitätserzeugung

im Muskel in irgendeinem genetischen Zusammenhange mit einer Säurebildung stehe, galt dennoch einer Anzahl erfahrener Forscher als sehr wahrscheinlich. Diese unbestimmte Vorstellung gewann wieder eine schärfere Fassung durch neuere Arbeiten von M. Cremer, sowie F. Haber und Z. Klemensiewicz, auf welche wir noch kurz zurückkommen werden.

Unsere Versuche, die wir in den letzten zwei Jahren unter hingebungsvoller Mitarbeit des Herrn Johann Matula ausgeführt haben, setzten bei der Säurekonzentrationskette ein, indem wir die Rolle studierten, welche den Eiweißkörpern bei einer den Verhältnissen im Muskel ähnlichen Anordnung zufällt. Durch die grundlegenden Arbeiten von W. Nernst sind wir in der Lage, die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten theoretisch aus Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit ihrer Ionen zu berechnen. Doch werden die Verhälthältnisse bei mehreren Elektrolyten und Grenzflächen bald recht verwickelt. Außerdem ist es unmöglich, bei Eiweißkörpern molekulare Konzentrationen anzugeben und alle Ionengattungen, die entstehen, ins Kalkül zu ziehen. Unter diesen Umständen blieb nichts übrig, als durch Tausende von Messungen der elektromotorischen Kraft alle Variationen systematisch durchzuarbeiten. So war es möglich, einen recht vollständigen Ueberblick zu erlangen, und wir sind, wie ich hinzufügen darf, durch eine vortreffliche Uebereinstimmung mit unseren anderweitigen Erfahrungen und durch die Erfüllung der theoretischen Erwartungen belohnt worden. Ich brauche kaum auszuführen, daß wir uns einer exakten Anordnung, bestehend aus verlängerter Meßbrücke, Kapillarelektrometer, Kadmiumelement und zur Ableitung gegeneinander stromloser Kalomelelektroden bedienten. Um die großen Reihen von Flüssigkeitsketten herzustellen, wurden kleine rechteckige Stücke eines durch Waschen mit destilliertem Wasser elektrolytfrei gemachten und getrockneten, mehrere Millimeter dicken Flanellstoffes mit den betreffenden Mischungen unter leichtem Pressen getränkt und daraus die gewünschte Kette aufgebaut. Ihre Enden wurden durch symmetrische Ableitung vermittels in 0,1 n KCl getränkten Läppchen mit den Kalomelelektroden in Verbindung gebracht.

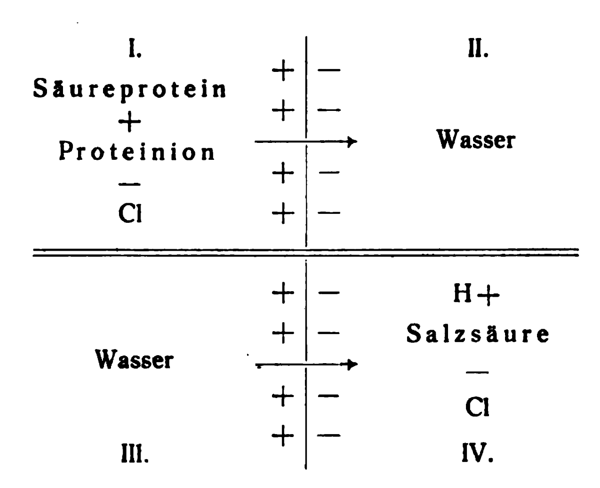
Wir waren von der Anschauung ausgegangen, daß die an der Grenze von Plasma und Fibrille produzierte Säure in die Fibrille eintritt. Ueber die physikalisch-chemischen Eigenschaften des so gebildeten Säureeiweißes sind wir durch systematische Untersuchungen an unserem Institute, an denen sich die Herren C. Schorr, H. Handovsky, R. Chiari, R. Wagner und L. Brüll beteiligt haben,

unterrichtet. Ein elektrolytfreies Eiweiß reagiert mit Säure zunächst nach dem Schema einer einfachen Aminosäure, wobei aus einem neutralen Molekül ein elektropositives Eiweißion neben dem Säureion entsteht.

$$
\begin{array}{lcl}
NH_2 & & NH_3 \\
/ & & / \\
R & + HCl = & R \quad + Cl \\
\backslash & & \backslash \\
COOH & & COOH
\end{array}
$$

Nach unseren Untersuchungen müssen wir uns diese Reaktion an dem durch Verkettung zahlreicher Aminosäuren gebildeten Eiweißmolekül nicht einfach, sondern vielfach vollzogen denken, so daß viele Säureteilchen an ein Eiweißteilchen gebunden sind. Auf diese Weise ist ein vielwertiges positives Eiweißion entstanden, zu dem eine ganze Reihe negative Säureionen, bei Salzsäure z. B. Chlorionen, gehören. Im Vereine mit Max Samec haben wir beispielsweise beim Säureglutin das Vorkommen eines sechswertigen Ions sichergestellt, ohne daß damit die obere Grenze erreicht sein muß. Wir haben nun mit unseren Mitarbeitern den Beweis erbracht, daß (eine im Prinzip übrigens auch theoretisch verständliche Tatsache) die Eiweißionen enorm hydratisiert sind. Die Reibung solcher Teilchen, die Sie sich förmlich aufgequollen denken können, ist eine gewaltige, und H-Ionenkonzentrationen der verwendeten Säuren, die sich in der Größenordnung 10^{-3} bewegen, können unter Umständen in einer einprozentigen Eiweißlösung schon ausgiebige Ionenbildung zur Folge haben. Es handelt sich hier um Veränderungen, die von uns auf den verschiedensten Wegen sichergestellt und quantitativ durchgearbeitet wurden, so daß sie als vollständig fundierte Tatsachen der Eiweißchemie betrachtet werden dürfen.

Wir wollen zunächst die unmittelbaren elektrochemischen Konsequenzen ziehen. Ein Säureeiweiß enthält große, schwer bewegliche positive Proteinionen neben den leicht wandernden Säureionen. Lassen wir es also gegen ein indifferentes Lösungsmittel, wie Wasser, grenzen, so wird das Eiweiß eine positive Ladung annehmen, während das angrenzende Medium durch die vorauseilenden Säureionen negativ aufgeladen wird. Säure und Säureeiweiß verhalten sich also gegen das gleiche neutrale Substrat invers in bezug auf das Vorzeichen der übertragenen Ladung Ein Blick auf das folgende Schema orientiert über diese Verhältnisse.



Wir haben in unseren Versuchen zeigen können, daß dieses Verhalten absolut gesetzmäßig ist, solange das Eiweiß mit der zugesetzten Säure genügend Eiweißionen bildet. Das ist für eine einprozentige Albumin- oder Glutinlösung bis etwa zur H-Ionenkonzentration $2 . 10^{-2}$ der Fall, und diese Konzentration wächst mit der steigenden Eiweißmenge, die für die Säurebindung zu Gebote steht. Wir erkennen aber gleichzeitig, daß eine Kombination von Säure und Säureeiweiß die vorhandene elektromotorische Kraft unter Umständen potenziert. Sie brauchen in unserer schematischen Darstellung nur IV an die Stelle von II zu rücken, um die Verhältnisse zu übersehen. In diesem Beispiel wandert daß H-Ion fünfmal schneller als das negative Chlorion, und in der anderen Richtung bewegt sich das Chlorion nach Schätzungen W. B. Hardy's am Globulin gut fünfmal schneller als das positive Albuminion, wobei diese Schätzung eher viel zu kleine Differenzen der Beweglichkeit annimmt.

Die Verstärkung der elektromotorischen Kraft einer einfachen Säurekette durch die Kombination mit Säureeiweiß kann mehrere hundert Prozente betragen und entspricht unter den im Organismus möglichen Verhältnissen den Kräften der Aktions- und Demarkationsströme. Schon ein mäßiger Eiweißgehalt, wie dies am dreiprozentigen Glutin zu erkennen ist, macht recht hohe und konstante Werte bei H-Ionenkonzentrationen von 10^{-2}.

Wir wollen uns noch einem Umstande von einiger Wichtigkeit zuwenden, der merkwürdigerweise bisher kaum Beachtung gefunden hat. Es ist dies die Tatsache, daß die bei der Muskeltätigkeit gebildete Säure ihren Weg in die Zwischengewebsflüssigkeit finden kann.

Welchen Einfluß wird nun diese Säuerung der Gewebsflüssigkeit auf die hervorgebrachten elektromotorischen Kräfte üben? Eine Kette:

Säureprotein/Säure/Säureprotein

wird bei vollständiger symmetrischer Anordnung an den Enden die Potentialdifferenz Null ergeben; auf jeden Fall aber wird die letztere sehr gering sein, auch wenn die Kette mit verschiedenem Eiweiß oder Eiweiß mit verschiedenem Säurezusatz aufgebaut wird. Die Verhältnisse werden sofort andere, sobald die Kette sich aus

Säureeiweiß/Säure/Säureeiweiß + Neutralsalz

zusammensetzt. In einer Reihe von Untersuchungen der letzten Jahre haben wir über jeden Zweifel sichergestellt, daß Säureeiweiß durch die Kombination mit relativ kleinen Konzentrationen von Neutralsalz sofort vollständig entionisiert wird. Die elektrische Ladung wird aufgehoben, Reibung und Quellung sinken ab usw., ein Verhalten, das auch aus chemischen Gründen verständlich erscheint. Ohne hier auf weitere Einzelheiten einzugehen, dürfen wir den Schluß ziehen, daß durch die Kombination von Säureeiweiß mit Neutralsalz jede Wirkung der Proteinionen vernichtet wird und das lehrt auch unser elektrometrischer Versuch. Sobald wir in der symmetrischen, im Schließungskreis stromlosen Kette

Säureprotein/Säure/Säureprotein
I II III

bei I oder III Neutralsalz zusetzen, so wird die ursprüngliche elektromotorische Kraft restituiert. Es ist sogar bei verschiedenen Salzen eine gewisse Abstufung der Restituierbarkeit möglich, die mit manchen physiologischen Erfahrungen in Beziehung stehen dürfte, Betrachtungen, die einer anderen Gelegenheit vorbehalten sein müssen.

Aus den bisherigen Ausführungen tritt das Bild von selbst hervor, das wir uns von dem Zustandekommen der elektromotorischen Kräfte im tätigen Muskel machen können. Es wäre darin das Säureeiweiß der Muskelfibrille, die Säureschichte dem Sarkoplasma und die Gewebsflüssigkeit der Kombination von Säureeiweiß und Neutralsalz analog. In dieser Zusammenstellung ist nun die stillschweigende Annahme enthalten, daß die Fibrille ein salzionenarmes Eiweiß enthält. Schon die Analysen sprechen in diesem Sinne. Blutserum, das im allgemeinen nicht allzu weit verschieden von der Gewebsflüssigkeit zu denken ist, enthält von Aschebestandteilen vorwiegend Natrium- und Chlorionen, der Muskel Kalium und Phosphorsäure. Eine Berechnung nach den besten vorliegenden Analysen am Säugetier ergibt im Muskel 0,035 n Kalium auf über 20 Proz. Eiweiß, im Serum

0,075 n Natrium auf 7,76 Proz. Eiweiß, also bei letzterem mehr als das Doppelte. Die Berücksichtigung der übrigen Aschebestandteile ändert die Relation nicht wesentlich. Würde man auf den gleichen Eiweißgehalt beziehen, denn dies ist nach unseren Versuchen für die elektromotorischen Kräfte unserer Ketten maßgebend, dann würde schon nach den Analysen, die die Verteilung auf Fibrille, Plasma und Zwischengewebe gar nicht anzeigen können, auf den Muskel nur etwa ein Sechstel der molekularen Konzentration der Salze des Serums entfallen. Dazu kommt weiter, daß es fraglich ist, ob überhaupt in den Zellen die anorganischen Bestandteile als freie Ionen enthalten sind. Wir möchten uns mit J. Loeb zu der Anschauung bekennen, daß das Vorkommen freier Ionen im Zellplasma nicht wahrscheinlich ist, und wir halten nach unseren Erfahrungen über Lipoideiweißverbindungen die physiologische Funktion der anorganischen Zellbestandteile nur mit ihrer organischen Bindung vereinbar. Auch für denjenigen, der nicht so weit gehen will, können die analytisch nachgewiesenen Unterschiede im Muskel das Bestehen beträchtlicher Potentialdifferenzen zwischen Fibrille und sauren Umhüllungsschichten auf Grund unserer Versuche verständlich machen, wobei zu bemerken ist, daß die Milchsäurekonzentration an den Stätten ihrer Bildung, nach allem was wir wissen, eine recht hohe sein muß.

Noch ein Umstand scheint uns der Erwägung wert. Wir wissen, daß das elektrische Organ gewisser Fische umgewandelte Muskelzellen vorstellt, welche nach den ebenso sinnreichen als mühevollen Untersuchungen von J. Bernstein und A. v. Tschermak als Konzentrationsketten zu betrachten sind. Die hohen elektromotorischen Kräfte der Schläge solcher Fische sind auch nach den jüngsten Ausführungen S. Garten's nur durch die Hintereinanderschaltung von Elementen zu verstehen, wie sie mit kleiner Wirkung beim Aktionsstrom des Muskels tätig werden. Es gelingt natürlich leicht, mit unseren Eiweiß-Säureketten eine solche Hintereinanderschaltung ohne metallischen Leiter vorzunehmen, wie es Ihnen die vorgeführten Versuche schön zeigen. Wir kennen leider die Verhältnisse der Stromverteilung im Muskel so gut wie gar nicht, da die Widerstände seiner Schichten und Hüllen nicht feststehen. Undenkbar wäre eine, durch die bündelsweise Gruppierung der Fibrillen vermittelte, allerdings durch Nebenschließung sehr beeinträchtigte Form von Hintereinanderschaltung auch im Muskel nicht. Nach unseren eigenen und manchen anderen Beobachtungen ist der Querschnitt des elektromotorisch wirksamen Gewebes von Bedeutung für die ableitbaren Potentiale und es ist noch

fraglich, ob hier Verschiedenheiten der Nebenschließung die ausschließliche Erklärung abgeben können.

Bezüglich des sogenannten Längsquerschnitt- oder Demarkationsstromes gibt es bekanntlich zwei Theorien: eine Alterations- und die alte Präexistenztheorie, welche durch J. Bernstein und R. Höber in das neue Gewand der Membrantheorie gekleidet wurde. Wir selbst stehen vollständig auf dem Boden der Alterationstheorie, nach welcher bei Querdurchtrennung des Muskels die Grenze der absterbenden und überlebenden Substanz zur Quelle der auftretenden elektromotorischen Kraft wird. Es werden also ähnlich wie beim Aktionsstrom auch beim Demarkationsstrom die Fibrillen dort, wo sie mit dem sehr empfindlichen unter Milchsäurebildung absterbenden Sarkoplasma in Berührung sind, eine Potentialdifferenz entwickeln. Mit dem Nachweis S. Garten's, daß zur Ausbildung dieser Potentialdifferenz eine meßbare, bei Abkühlung sich vergrößernde Latenzzeit erforderlich ist, erscheint uns jede Präexistenztheorie definitiv abgetan. Auch die neue Präexistenztheorie macht von durchaus unbewiesenen Annahmen einen allzu freigebigen Gebrauch. Nach dieser Lehre ist die Muskelfibrille von einer Membran umgeben, welche nur gewisse positive Ionen durchläßt, so daß sie dauernd außen positiv, innen negativ ist. Die Anlegung des Querschnittes würde sozusagen nur das negative Innere bloßlegen, so daß im Schließungskreis ein Strom von der positiven Oberfläche zum negativen Querschnitt auftritt. J. Bernstein konnte noch an eine Membrandurchgängigkeit für Kaliumionen denken. Durch den direkten Nachweis, daß eine Durchgängigkeit der Muskelfibrille für Kaliumionen nicht besteht, der von R. Höber geführt wurde, sieht sich dieser zur Annahme unbekannter positiver, membrandurchdringender Ionen gezwungen, ein Weg, auf dem ihm nur wenige folgen dürften. Gegenüber der vielfach in der chemisch-physikalischen Biologie bestehenden Tendenz zur Ausdehnung des Membranbegriffes, sei noch ausdrücklich darauf verwiesen, daß unsere Anschauung von einem solchen ganz unabhängig ist. Unseres Erachtens muß dort, wo eine histologisch nachgewiesene Membran zwischen differenten Gewebsbestandteilen nicht vorliegt, mit dem Begriff Grenzfläche das Auskommen gefunden werden.

Von neueren Theorien des Muskelstroms hat eine mit Recht mehr Beachtung gefunden, welche gleichfalls an die Säureproduktion im tätigen Muskel anknüpft. M. Cremer hatte zuerst an der Hand von Versuchen darauf hingewiesen, daß ein Elektrolyt an der Grenze zweier Lösungsmittel, in denen seine Ionen mit sehr verschiedenen

Geschwindigkeiten wandern, zur Entstehung beträchtlicher elektromotorischer Kräfte Anlaß geben kann. F. Haber und Z. Klemensiewicz haben dann die Theorie dieser Phasengrenzkräfte in vorzüglicher Weise entwickelt und an Ketten mit Glas oder Benzol als der einen Schicht, die zwischen wässerigen Säure- und Laugelösungen eingeschaltet war, experimentell behandelt. An diese Versuche wurde von den Autoren eine Theorie des Muskelstromes geknüpft, die, wie wir glauben, die tatsächlichen Verhältnisse nicht genügend beachtet. Im Muskel soll die Kohlensäure, welche an der Grenze von Fibrille und Sarkoplasma entsteht, die Ursache der elektromotorischen Kraft sein. Selbst wenn man, um Schwierigkeiten zu entgehen, die Kohlensäure durch Milchsäure ersetzt, ist die Anschauung von F. Haber und Z. Klemensiewicz ohne Berücksichtigung der Rolle der Eiweißkörper nicht durchführbar. Zweifellos lassen sich hier Beziehungen zu unserer Auffassung herstellen, aber dennoch bleibt ein prinzipieller Unterschied bestehen. Nach der Lehre dieser Forscher müßte es genügen, wenn der Fibrilleninhalt neutral bleibt; wir haben uns jedoch durch direkte Versuche überzeugt, daß die nötige Potentialdifferenz nur durch eine aktive Mitbeteiligung von Säureeiweiß zu gewinnen ist, deren wir auch für das weitere Verständnis der Vorgänge im Muskel bedürfen.

II.

In den nun folgenden Betrachtungen über die mechanischen Vorgänge bei der Zusammenziehung des Muskels wird es sich zeigen, daß die einfachen Annahmen, welche für die Entstehung der elektromotorischen Kraft gemacht wurden, ohne jeden Zusatz vollständig ausreichen sowohl zur Erklärung der Formänderung des Muskels bei der Kontraktion, als auch der dabei von ihm geleisteten Arbeit. Damit stellen wir uns vor allem auf den Boden einer chemodynamischen Theorie, welche die vom Muskel bei der Verkürzung geleistete mechanische Energie nicht erst auf dem Umwege über die Wärme entstehen läßt. Wir halten mit W. Biedermann, M. v. Frey, O. Franck, um nur die letzten monographischen Bearbeiter dieser Frage zu nennen, alle seit Adolf Fick's glänzenden Untersuchungen gegen eine thermodynamische Kontraktionstheorie vorgebrachten Argumente für zwingend. Diese beruhen in der Hauptsache auf dem mit einer solchen nicht vereinbaren großen Nutzeffekt der Muskelmaschine und gründen sich ferner auf der Unmöglichkeit, die zu

einer thermodynamischen Energieproduktion nötigen großen Temperaturdifferenzen in einem lebenden Muskel passend angeordnet zu denken.

Kurz präzisiert lautet unsere Auffassung, daß mit dem Eintritte von Milchsäure in die Fibrille zugleich eine Quellung der doppeltbrechenden Substanz derselben unter Verkürzung erfolgt. Mit dieser Vorstellung knüpfen wir in vieler Hinsicht an vorliegende Arbeiten an, von denen uns oft scheinbar geringe, in Wirklichkeit aber nicht unwichtige Differenzen trennen, die sich erst durch eine vollständige Erkenntnis der gallertigen Struktur und der Quellungsvorgänge beheben lassen. Auf eine solche waren nun unsere ausgedehnten Untersuchungen der letzten Jahre gerichtet, denn der bessere Einblick in diese Erscheinungen gestattet erst jene Abrundung unserer Vorstellungen, deren Mangel mancher der unseren verwandten Anschauung im Wege war.

Eine jede Theorie, welche die mechanischen Vorgänge im einzelnen erörtern will, muß zwei kardinale Tatsachen gebührend würdigen: den festen Aggregatzustand der Fibrillen und ihre Doppelbrechung. Wir können auf Grund des gesamten histologischen Materials, der klassischen Arbeiten Th. W. Engelmann's und V. v. Ebner's und der Versuche von E. Albrecht und K. Hürthle, nicht mehr daran zweifeln, daß die Fibrillen Fäden einer festen Gallerte darstellen. Damit fallen alle immer wiederkehrenden Bemühungen, die streng gerichtete Fibrillenzuckung mit der amöboiden Plasmabewegung in Verbindung zu bringen, ein Vorgehen das, wie W. Biedermann eindringlich ausführt, soviel zu der herrschenden Verwirrung beigetragen hat. Das zweite nie zu übersehende Moment ist der Zusammenhang von Kontraktilität und Doppelbrechung, eine der wichtigsten Feststellungen Th. W. Engelmann's. Es ist ein gemeisamer Fehler aller jener Theorien, welche die Muskelkontraktion auf Aenderungen der Oberflächenspannung, sei es chemischen, sei es elektrischen Ursprungs, oder auf den osmotischen Druck der Stoffwechselprodukte zurückzuführen, daß sie die fundamentale Bedeutung dieses Zusammenhanges verkennen.

Für eine Quellungstheorie der Muskelkontraktion hat Th. W. Engelmann die wichtigsten experimentellen Grundlagen geschaffen. Ihm verdanken wir die Feststellung, daß nur im gedehnten Zustande erstarrte Eiweißfäden sich bei der Quellung verkürzen und daß solche Fäden, ähnlich wie die Muskelsubstanz, in Säuren und Laugen besonders starke Quellung zeigen. Durch die Arbeiten von Th. W. Engelmann und V. v. Ebner ist weiter sichergestellt, daß ein strenger Zusammenhang zwischen dem optischen Verhalten und der Fähigkeit, sich bei der Quellung zu verkürzen, besteht. Alle positiv einachsig doppel-

brechenden, organischen Fasern quellen unter Verkürzung in der Richtung der optischen Achse. O. Bütschli hat diese Beobachtungen weitergeführt und wir haben dieselben wiederholt und es stets bestätigt gefunden, daß Quellung nur unter diesen Verhältnissen zur Verkürzung, sonst stets zur Verlängerung führt. Th. W. Engelmann zeigte auch, daß die chemische Quellung in diesen Fällen ein reversibler Prozeß ist und daß die hier geleistete mechanische Arbeit die am Muskel beobachteten Werte leicht übertreffen kann.

So schienen alle Grundlagen für eine chemische Quellungstheorie gegeben, allein Th. W. Engelmann entschied sich, beeinflußt von den herrschenden Anschauungen über den Muskelstoffwechsel, für eine thermische Quellung als Grundlage der Muskelkontraktion. Er hatte gefunden, daß die bei der Quellung sich verkürzenden Fasern auch beim Erwärmen eine reversible Zusammenziehung erfahren. Die dazu nötige Wärme sollten im Muskel die Verbrennungsprozesse liefern. Mit dieser Wendung in seiner Auffassung waren zugleich alle Argumente gegen eine thermodynamische Muskelmaschine auch gegen Th. W. Engelmann's Lehre gegeben und damit ihr Schicksal besiegelt. Einen zweiten Angriffspunkt bietet die besondere Annahme Engelmann's, daß die Wasserverschiebung bei der Fibrillenkontraktion intrafibrillär erfolge, indem dabei das Volumen der anisotropen Substanz auf Kosten der isotropen zunehme. Th. W. Engelmann zog diese Schlußfolgerungen auf Grund von Messungen der Fibrillenabschnitte im polarisierten Licht. Neuere Arbeiten mit vollkommeneren Methoden und am möglichst frischen Objekt haben hier die Klärung gebracht. Schon vor 25 Jahren hat S. Exner auf die Bedeutung der Untersuchung im möglichst frischen Zustande hingewiesen, die mit Sicherheit nur eine Abwechslung von hellen und dunklen Schichten, nicht aber die von vielen Forschern angenommenen Details erkennen läßt. Nach den neueren Untersuchungen von E. B. Meigs ist die ganze Faser doppelbrechend und zeigt nur in der Mitte der Achsenstücke ein Maximum, gegen die Zwischenschicht ein Minimum von Doppelbrechung. Solche Unterschiede würde eine einheitliche Fibrille mit periodischen Dichtevariationen auch erkennen lassen, eine Ansicht, die zuerst von M. Heidenhain vertreten wurde. Daß sich Spannungsunterschiede in Gallerten in der Nähe der Angriffspunkte einer Zug- und Druckwirkung lokalisieren können, konnte ich vor Jahren in nicht weiter veröffentlichten Versuchen beobachten, bei denen Gelatineplatten in das Feld eines Jamin'schen Interferenzrefraktometers gebracht wurden und die Verschiebung der Interferenzstreifen unmittelbar die Spannungs-

unterschiede erkennen ließ. Dabei zeigte sich bei entsprechender Belastung die Verkrümmung der Streifen auf die Nähe der Druckpunkte beschränkt. Nach den Befunden von E. B. Meigs ist es weiter undenkbar, daß die dünnen, scheinbar einfach brechenden Schichten das Material für die Aufquellung der doppelbrechenden Zwischenstücke abgeben können. Mc. Dougall und E. B. Meigs wurden durch ihre Befunde dazu geführt, eine Inhaltsvermehrung der Fibrillen auf Kosten des Sarkoplasmas bei der Kontraktion anzunehmen, und ähnlich lautet die Ansicht, welche K. Hürthle auf Grund seiner Querschnittsbilder der kontrahierten Muskelfaser entwickelt. Mc. Dougall hat nicht nur als erster die Lehre vertreten, daß im Muskel während der Kontraktion eine Wasserverschiebung aus der Umgebung der Fibrille in diese erfolgt, sondern auch gezeigt, daß die histologischen Bilder einer säuregequollenen und einer kontrahierten Muskelfaser identisch sind. E. B. Meigs hat an den Querschnittsbildern starrer Froschmuskeln den Befund K. Hürthle's am tätigen Wasserkäfermuskel — Zusammenrücken der Fibrillen unter Verschmälerung der Sarkoplasmaschicht — wiederfinden können.

Von Mc. Dougall rührt nun eine Theorie her, welche eine osmotische Drucksteigerung in den Fibrillenabschnitten zwischen je zwei Zwischenschichten während der Kontraktion annimmt. Diese Anschauung, zu der sich auch E. B. Meigs[1]) bekannte, hat nicht genügend Beachtung gefunden, wiewohl sie, wie wir sehen werden, ein wichtiges Element enthält. Sie involviert, um das Zustandekommen der Verkürzung bei der Drucksteigerung zu ermöglichen, zwei weitere Voraussetzungen: die mangelnde Ausdehnbarkeit der membranösen Zwischenschichten und die seitliche Begrenzung der anisotropen Fibrillenstücke durch dehnbare vollkommen elastische Hüllen. Damit ist die Theorie auf den quergestreiften Muskel eingeengt und für eine Erklärung der Fibrillenkontraktion im allgemeinen nicht geeignet. Einen Mangel in der Lehre Mc. Dougall's bildet weiter der Umstand, daß die Beziehung zu den elektrischen und chemischen Vorgängen im Muskel nicht durchgeführt ist, ferner fehlt das Festhalten an der wichtigsten Errungenschaft von Th. W. Engelmann, dem Zusammenhange von Doppelbrechung und Kontraktilität, sowie eine präzise Vorstellung von dem Mechanismus der supponierten osmotischen Drucksteigerung. Hier vermag nun wieder die Betrachtung der Eigenschaften von Eiweißgallerten die Unstimmigkeiten auszugleichen.

[1]) In neuester Zeit hat E. B. Meigs (Proc. of the soc. for exp. Biol. and Medicin 8, 91—92, 1911) seine Stellungnahme geändert und Anschauungen entwickelt, welche zu schweren Bedenken physikalisch-chemischer Natur Anlaß geben.



Die Vorgänge bei der Entstehung von Gallerten sind in vieler Hinsicht den Vorgängen bei der Kristallisation aus Lösungen zu vergleichen. Sowie bei dieser niemals Ionen, sondern nur elektrisch neutrale Teilchen zur Ausscheidung gelangen können, so gehört auch die Assoziation von neutralen Teilen zum Wesen der Gallertbildung. Diese Assoziation schreitet mit zunehmender Erstarrung unter ständiger Vermehrung submikronischer Partikelchen fort, wie neue Untersuchungen aus dem Zsigmondy'schen Institut gezeigt haben, wobei es niemals zur Wahrnehmung einer Bütschli'schen Wabenstruktur kommt, die ich schon vor längerer Zeit als ein Kunstprodukt charakterisiert habe. Wenn man das Eiweiß etwa einer Leimgallerte durch Säure oder Laugenzusatz zum Teil in Ionen verwandelt, so beteiligt sich, wie wir fanden, parallel dem Verhalten von auskristallisierenden Salzen, der ionische Teil nicht an der Assoziation der Teilchen und die Gallerte wird locker. Einem Maximum der Eiweißionen entspricht ein Minimum des Erstarrungsvermögens und umgekehrt. Die Anziehung, welche die Teilchen einer Gallerte zusammenhält, ist im Wesen die gleiche, wie die zwischen den Molekülen eines Kristalles. Nur die Größe und Hydratation der Teilchen verhindert bei der Gallerte das Wirksamwerden richtender Kräfte. Es ist in der Tat P. P. v. Weimarn, der mit den unserigen vielfach übereinstimmende Ansichten geäußert hat, gelungen, durch tiefe Unterkühlung und plötzliche Erstarrung die verschiedensten Salze in Form von glasigen Gallerten zu gewinnen.

Die Kräfte, mit denen das Wasser von hydratisierten Teilchen festgehalten wird, können enorme sein und sind von ganz anderer Größenordnung wie der osmotische Druck. Wir haben beispielsweise aus der Verdichtung des Wassers in Leimgallerten dessen mittleren Druck für 25 Proz. Gelatine auf 1250, für 10 Proz. auf 786 Atmosphären berechnet, und ähnlich hohe Werte hat H. Rodewald für den Wasserdruck bei der Stärkequellung gefunden. Die Analogie mit den Hydratbildungen in Lösungen kann hier das Verständnis erleichtern. Schwefelsäure in einer Pfeffer'schen Zelle wird gemäß ihrem osmotischen Druck Wasser aufnehmen, dagegen zeigt schon die gewaltige Wärmetönung, mit welchen Kräften die Hydratbildung mit dem einmal zur Schwefelsäure getretenen Wasser erfolgt. Es hat sich gezeigt, daß das Eiweiß in einer Gallerte durch die assoziierenden Kräfte zusammengehalten wird, als ob es in einem Gefäße eingeschlossen wäre, dessen Wand für Eiweißteilchen undurchgängig ist. Das Eintreten von Wasser in unsere Gallerten könnte also durch den osmotischen Druck erfolgen, und so erhebt sich die Frage nach dem osmotischen Druck von Eiweißlösungen.

Auf diesem Gebiete haben einige Autoren, vor allem R. Lillie, B. Moore und H. E. Roaf, Untersuchungen ausgeführt. So wertvoll verschiedene vergleichende Ergebnisse derselben waren, so kann doch bei diesen Versuchen von einer exakten Methodik, die genau reproduzierbare, zu quantitativen Schlüssen geeignete Meßresultate ergibt, nicht gesprochen werden. Es ist nun M. Samec und mir in den letzten Jahren gelungen, ein allen Ansprüchen genügendes Verfahren der osmotischen Druckbestimmung am Eiweiß auszuarbeiten, welches bei konstanter Temperatur nur um 1—2 mm Wasserdruck abweichende Doppelbestimmungen zuläßt. Wir haben auf diese Weise nicht nur den osmotischen Druck reinster Eiweißlösungen, sondern dessen Abhängigkeit von der Ionisation und der Salzbildung des Proteins genau untersucht. Ein reiches in sich widerspruchsloses Beobachtungsmaterial, hat, wie wir früher ausführten, zu dem Resultate geführt, daß ein Eiweißmolekül eine große Anzahl von Säureteilchen zu binden vermag, so daß ein positives mehrwertiges Eiweißion und eine Reihe dazugehöriger Säureionen entstehen. Wenn nun in unserem für Eiweiß undurchgängigen, sonst vollständig durchlässigen Osmometer Säureeiweiß enthalten ist, während die zugehörige Konzentration der reinen Säure sich außerhalb befindet, so könnte man erwarten, nur den von den Eiweißteilchen ausgeübten Druck angezeigt zu sehen. In Wirklichkeit gehören zu jedem Eiweißion eine Anzahl Säureionen, die es im merklichen Maße nicht verlassen können, da sie durch elektrostatische Kräfte daran festgehalten sind. Das kolloide Eiweißion macht derart auch die anhängenden Säureionen membranundurchgängig, so daß sie sich in der gleichen Weise wie die Eiweißionen am osmotischen Druck beteiligen. Die Versuche zeigen dementsprechend, wie der Ausgangsdruck des Proteins schon durch sehr niedere Säurekonzentrationen vervielfältigt wird. Hält man sich neben diesen Ergebnissen unsere Erfahrungen über Reibung und Hydratation von Säureeiweiß gegenwärtig, so wird es verständlich, wie Steigerung des osmotischen Druckes und Bildung hydratisierter Ionen bei der schon in geringen Säurekonzentrationen mächtigen Quellung der Eiweißgallerten zusammenwirken. Dazu wird noch, wie wir wissen, durch die Ionenbildung der Zusammenhalt der Gallerte gelockert und das Ausmaß ihrer inneren, der Ausdehnung durch die Wasseraufnahme entgegenwirkenden Anziehungskräfte vermindert. Bei einer einprozentigen Gelatine und einer Säurenormalität von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ beträgt die Drucksteigerung bereits $^1/_{25}$ Atmosphäre und wir kommen bei einfacher Uebertragung auf die im Organismus gegebenen

Konzentrationen schon weit über die vom Muskel entwickelten Kräfte[1]) hinaus, ohne erst optimale Säuremengen zu beanspruchen.

Der Assoziationsvorgang in einer erstarrenden Gallerte schreitet stetig fort und damit wird es verständlich, wie ein während der Erstarrung ausgeübter Zug oder Druck die Dichte ihrer Anordnung beeinflußt. In seinen Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisierter Substanzen hat V. v. Ebner darauf hingewiesen, daß die tierischen Gewebe fibrillärer Struktur durchwegs positiv einachsig doppelbrechend sind und die Richtung der optischen Achse mit der Richtung der Fibrillen zusammenfällt. Aus den Erscheinungen der Doppelbrechung ist in diesem Falle mit V. v. Ebner zu schließen, „daß die größte Kompression der Substanz der Querrichtung der Fasern, die geringste der Längsrichtung derselben entspricht und anderseits folgt ebenso aus den Erscheinungen beim Quellen, daß die durch Quellung auseinanderrückenden kleinsten Massenteilchen anfänglich am dichtesten in der Querrichtung, am wenigsten dicht in der Längsrichtung liegen". Dieser knappen Darstellung V. v. Ebner's vor 30 Jahren, welche das wesentliche Merkmal einer gewissermaßen anisotropen, zur Verkürzung führenden Quellung genügend kennzeichnet, ist auch heute nichts Prinzipielles hinzuzufügen.

Für die Geschwindigkeit des Quellungsvorganges habe ich vor längerer Zeit eine Formel abgeleitet, welche sich in älteren (F. Hofmeister) und neueren Versuchen bewährt hat. Dabei konnte zum erstenmale darauf hingewiesen werden, daß der zeitliche Quellungsverlauf bei den Dimensionen der Muskelfibrille zur Größenordnung der Dauer einer einfachen Muskelzuckung führt. In neuerer Zeit haben verschiedene Autoren, wie M. v. Frey, W. Biedermann, E. Przibram, M. H. Fischer, immer wieder auf die Quellung als einen für die Kontraktion in Betracht kommenden Vorgang hingewiesen; Hinweise, die nicht genug gestützt waren, um das Auftreten neuer Theorien der Muskelkontraktion zu hindern.

Bei den bisherigen Theorien der Muskelkontraktion tritt neben der ungenügenden Berücksichtigung des Zusammenhanges von elektrischen, chemischen und mechanischen Vorgängen im Muskel ein Mangel besonders hervor, das ist das Fehlen präziser Vorstellungen über das Zustandekommen der Erschlaffung, die einen integrierenden

[1]) Alle früheren Betrachtungen über die relative Ionenarmut der Fibrille als Bedingung der Bildung elektropositiver Eiweißionen und der durch diese bestimmten Potentialdifferenz gelten in genau der gleichen Weise für die Produktion einer Quellung der Fibrillen durch Säure.



Teil jeder Muskeltätigkeit bildet. Vielfach findet sich nicht einmal der Versuch einer Orientierung über die Veränderung im Muskel beim Uebergang aus der Kontraktion in die Ruhelage. Eine Behandlung dieser Seite unseres Problems führt uns etwas tiefer, als dies bisher bei unseren Ausführungen der Fall war, in die chemischen Vorgänge des tätigen Muskels.

III.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß normalerweise Zuckung und Erschlaffung praktisch reversible Prozesse vorstellen. Nach allen unseren Erfahrungen am Säureeiweiß ist bis zum Reibungs- oder Quellungsmaximum die Entquellung durch Beseitigung der Säure zuverlässig reversibel, alle anderen Möglichkeiten der Entquellung führen leicht zu irreversiblen Veränderungen. Fassen wir nun unter Festhalten an den bisher gewonnenen Anschauungen über den Mechanismus der Muskelkontraktion zunächst die Frage ins Auge, an welchem Ort eine Beseitigung der im Sarkoplasma gebildeten, in die Fibrille unter Quellung und Elektropositivierung derselben eingedrungenen Milchsäure erfolgen müßte. Alle Eiweißkörper sind wohl amphotere, zur Reaktion mit Säure oder Laugen befähigte Körper, aber, wie wir jetzt zuverlässig wissen, sind die Zell- und Gewebsproteine zum weit überwiegenden Anteil viel schwächere Basen als Säuren. Deshalb erweist sich auch ihre Vereinigung mit Säuren als sehr locker und hydrolytisch leicht zerlegbar, und aus demselben Grunde ist unser ionisches Säureeiweiß nur bei Gegenwart von freier Säure beständig. Auch im Osmometer hält es seinen Druck nur gegen Säure, welche die hydrolytische Zerlegung hemmt. Sobald die Säure außen durch Wasser ersetzt wird, gibt das Säureprotein seine gebundene Säure rasch ab und der osmotische Druck sinkt auf den tiefen Ausgangswert des neutralen Eiweißes. Gleiches wird für die Fibrille gelten, wenn die Säure außerhalb entfernt wird. Bei den dünnen Schichten, die hier gegeben sind, muß, sobald die Milchsäure draußen beständig beseitigt wird, ihr Auswandern aus der Fibrille nahezu ebenso rasch erfolgen als ihr Eindringen vorher, und im Prinzip wird auch die Entquellungsgeschwindigkeit von derselben Größenordnung sein, wie die Quellungsgeschwindigkeit. Es kann also eine Art explosiver Beseitigung der Milchsäure im Sarkoplasma genügen, um die Fasererschlaffung zu erklären, und die Fibrille würde demnach sowohl bei der Verkürzung als auch bei der Wiederausdehnung nur passiv den Vorgängen im Sarkoplasma folgen. Erwägungen solcher Art führten uns zu der

Anschauung, daß die Kontraktion durch die bei Spaltungsprozessen gebildete Milchsäure, die Erschlaffung und zugleich Restitution des Muskels durch die Verbrennung der Milchsäure zustandekomme. Demzufolge müßte also im Gegensatz zu allen bisherigen Vorstellungen der größte Energieaufwand auf die Restitutionsvorgänge, also die Herstellung des mechanischen Ausgangspotentials, im Muskel entfallen. Bei Zucker als Energiequelle würde nur etwa $^1/_{30}$ seiner Verbrennungswärme auf die Kontraktion, der Rest auf die Erschlaffung verwendet werden. Wir haben lange gezögert, mit dieser auf den ersten Blick paradox erscheinenden Ansicht hervorzutreten. Das nähere Studium der Stoffwechselphysiologie des Muskels und eine Anzahl anderweitiger Beobachtungen neueren Datums haben uns jedoch in der Ueberzeugung befestigt, daß gerade erst die hier vertretene Betrachtungsweise eine Reihe wichtiger Eigentümlichkeiten der Muskeltätigkeit zu übersehen oder vorherzusagen gestattet, welche sonst dem Verständnis die größten Schwierigkeiten bereiten.

Die letzten Jahre haben in einem wichtigen Abschnitt der Stoffwechselphysiologie, in der Lehre von den anäeroben oder anoxybiotischen Prozessen eine bedeutende Vertiefung unserer Kenntnisse gebracht. Es ist hier nicht möglich, den zahlreichen Einzeluntersuchungen auf diesem Gebiete gerecht zu werden, das kürzlich durch E. J. Lesser, dem wir selbst überaus wertvolle Beiträge verdanken, und durch einen überragenden Forscher, wie N. Zuntz, von letzerem unter besonderer Berücksichtigung der Vorgänge im Muskel, eine überaus klare Darstellung erfahren hat. (Das reichste Material über die Beteiligung der Milchsäure an den Prozessen im Muskel stammt von W. M. Fletcher und F. G. Hopkins, die jüngsten Fortschritte betreffend die Anoxybiose rühren vor allem von E. Weinland und E. J. Lesser her). Wir dürfen es nach den Ausführungen von N. Zuntz als eine gesicherte Tatsache hinnehmen, daß bei der Kontraktion des Muskels ohne Sauerstoff die aus der Spaltung von Glykogenzucker in Milchsäure freigemachte Energie vollständig zur Deckung der geleisteten Arbeit ausreicht. Zugleich kommt es unter Ausbleiben der CO_2-Produktion zu Milchsäureanhäufung im Muskel. Wir sind also prinzipiell imstande, den Kontraktions- und Restitutionsprozeß zweizeitig vorzunehmen, indem wir den Muskel sich anäerob kontrahieren lassen und die Restitution dann bei reichlichem Sauerstoffzutritt unter Verbrennung der Milchsäure zu Kohlensäure durchführen. Die Frage steht, wie wir glauben, heute überhaupt nicht mehr so, ob die Kontraktion mit Spaltungsprozessen, die Restitution mit oxydativen Vorgängen verknüpft sein

kann, sondern ob diese Verteilung auch unter normalen Bedingungen der Muskelarbeit statthat. Die wichtigste Einwendung, die sich gegen einen einheitlichen Ablauf des Stoffwechsels bei jeder Muskeltätigkeit erheben ließe, wäre, daß außer Kohlehydraten auch Fett und nach A. Durig bis zu einem gewissen Grade auch Alkohol als Quellen der Muskelkraft Verwendung finden können, wobei die beobachteten respiratorischen Quotienten anscheinend gegen eine vorherige Umwandlung von Fett in Zucker vor dem Verbrauche sprechen, wie sie A. Chauveau und J. Seegen annehmen. Leider liegen in dieser Frage keine entscheidenden direkten Versuche vor, und wir sind hier auf indirekte kritische Berechnungen angewiesen, die einstweilen im negativen Sinne lauten. Wir können aber auf Grund neuer Stoffwechselversuche nicht daran zweifeln, daß eine tiefgreifende Zerlegung und anschließender Umbau alles zugeführten Nährmaterials vor seiner Verwendung im Tierkörper stattfindet und möchten noch ausdrücklich betonen, das Sicheres über die einzelnen Phasen der chemischen Vorgänge im Tierkörper aus den Bestimmungen respiratorischer Quotienten, so wichtig deren Kenntnis ist, nicht entnommen werden kann. Daß die Verwertung von Fett über Spaltungsprozesse unter Bildung sauerer Produkte und speziell von Oxysäuren vor sich gehen kann, dafür liegen genügend positive Erfahrungen vor.

Eine wichtige Stütze unserer Anschauungen über den Mechanismus der Muskelkontraktion bilden Beobachtungen, welche eine dauernde Muskelzusammenziehung ohne erhebliche Verbrennungsvorgänge beweisen. Es sind dies die schönen Versuche von J. Parnas und A. Bethe an tonisch kontrahierten Muskeln, bei denen ein Energieverbrauch nicht zu konstatieren und jedenfalls sehr geringfügig ist. Hier kommt es zu einem anscheinend ohne Ermüdung anhaltenden Spannungszustand im Muskel, der bei der fehlenden Kohlensäureproduktion ohne Zweifel einem gärungsartigen Spaltungsprozesse seine Entstehung verdankt. Sowie in unserem Osmometer, sobald die Säure nicht fortgeschafft wird, eine beliebig lange dauernde, gewissermaßen unermüdbare Drucksteigerung durch das Säureeiweiß hervorgebracht wird, so würde auch beim Muskel, wenn nur für stabile, also weder abnehmende noch fortschreitende Konzentration, z. B. von Milchsäure, gesorgt ist, eine tonische Zusammenziehung im Sinne von J. v. Uexküll, J. Parnas und A. Bethe fortdauern können. Wir besitzen ein Vorbild dieser tonischen Kontraktion im Verkürzungsrückstande des anäerob tätigen Muskels und in der mit Eintritt der Totenstarre sich entwickelnden Zusammenziehung.

Im Gegensatz zur tonischen steht die tetanische Kontraktion, bei welcher auch ohne mechanische Arbeitsleistung ein bedeutender Energieverbrauch unter Kohlensäureentwicklung stattfindet. Hier lehrt uns aber die elektrische Untersuchung, daß zugleich ein kontinuierlicher Wellenzug von doppelphasischen Aktionsströmen oder, was dasselbe ist, chemische Schwingungen aus Erregung und Restitution den Muskel durcheilen, deren einzigen mechanischen Ausdruck bei ihrem schnellen Wechsel der Muskelton bilden kann. Bei der „anenergetischen" tonischen Verkürzung können nach unserer Ansicht die den großen Energieverbrauch bedingenden Restitutionsprozesse nicht vorhanden sein, und wir werden hier ebensowenig schwingende Aktionsströme erwarten, wie etwa beim Verkürzungsrückstand des ermüdeten oder der Starre des noch erregbaren Muskels[1]). R. Fuchs hat in der Tat gezeigt, daß die Aktionsströme des glatten Muskels längst abgelaufen sind, wenn er im Verkürzungsrückstande verharrt.

Eine höchst willkommene Stütze unserer Anschauungen bilden ferner die neueren ausgezeichneten myothermischen Untersuchungen von A. V. Hill, welche zum ersten Male die Verteilung der Wärmeproduktion auf die verschiedenen Phasen der Muskeltätigkeit zur Darstellung gebracht haben. Durch diese Versuche ist vor allem gezeigt worden, daß die Wärmeproduktion der Spannungsänderung im Muskel nachfolgt, daß sie also in den Restitutionsprozeß des Muskel fällt. Dies ist der erste direkte experimentelle Beweis dafür, daß der Muskel keine thermodynamische Maschine sein kann, da Wärmebildung und Zuckung gar nicht zeitlich zusammenfallen. A. V. Hill's Versuche führten ihn zu der Vorstellung, daß bei Reizung eine Substanz A frei gemacht wird, welche proportional ihrer Konzentration einen Spannungszustand im Muskel bewirkt. Zerstörung dieser Substanz oder Rückbildung in die ursprüngliche Form macht proportional ihrer Menge Wärme frei. An der Inaktivierung von A ist der Sauerstoff beteiligt. Diese Anschauung ist weniger spezialisiert wie die unsere, aber in den Hauptpunkten mit ihr identisch.

Wir haben bisher stets die Annahme gemacht, daß gerade die Milchsäure unter den Spaltungsprodukten dasjenige ist, welches bei

[1]) H. H. Meyer und A. Fröhlich haben in der Diskussion zu diesem Vortrage über wichtige, unabhängig von unseren Anschauungen angestellte Beobachtungen der elektrischen Vorgängen in tonisch kontrahierten Muskeln — vornehmlich am Schließmuskel der Herzmuschel — berichtet, welche das nach unseren Darlegungen zu erwartende Ergebnis, Abwesenheit von Aktionsstrom und Muskelton während der tonischen Verkürzung, hatten. (Näheres enthält die vorläufige Mitteilung dieser Versuche im Zentralbl. f. Physiologie 23, Nr. 6, 1912.)



der die Muskelkontraktion erzeugenden Bildung von ionischem Eiweiß zur Wirkung kommt. Trotzdem prinzipiell eine Vertretung der Milchsäure durch Säuren von nahe derselben Stärke möglich ist, scheint es uns am besten, sich an das wirklich Gegebene zu halten. Sie ist zurzeit die einzige Säure, die in der notwendigen Menge im Muskel nachgewiesen ist und deren Zusammenhang mit der Muskeltätigkeit feststeht. Für sie liegt auch die chemische Möglichkeit einer Entstehung aus Fett oder gewissen Spaltprodukten des Eiweißes durch Oxydation und Desamidierung klar zutage. Daß Spaltung anderer Nährstoffe als von Zucker bei der anäeroben Kontraktion nicht in Betracht kommt, wäre daraus leicht zu verstehen, daß eben nur der Zucker glatt in zwei Milchsäuremoleküle zerfällt, also ohne Sauerstoff die Oxysäure bilden kann. Einfache Fettsäuren sind nicht so leistungsfähig für Quellung und Elektrizitätsentwicklung als die zugehörigen Oxysäuren. Die Affinitätskonstante, das Maß der Säurestärke, beträgt für Essigsäure $1{,}83 \cdot 10^{-5}$, für Propionsäure den naheliegenden Wert $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, dagegen zeigt die Milchsäure, eine Oxypropionsäure $1{,}38 \cdot 10^{-4}$ ist also nahezu zehnmal stärker. Durch Eintritt einer Amidogruppe an Stelle des Hydroxyls entsteht aus ihr das Alanin, das je nach den Umständen Vorstufe oder Abkömmling der Milchsäure sein könnte. Das Alanin hat als Säure die minimale Affinitätskonstante $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ und ist nach unseren Erfahrungen überhaupt nicht mehr imstande, Säureeiweiß zu bilden.

Diese Betrachtungen drängen noch eine interessante Frage auf, ob nämlich dem Organismus außer der Verbrennung noch andere Mittel zu Gebote stehen, Milchsäure zu beseitigen und damit die Erschlaffung einzuleiten. Da es bei der anäeroben Kontraktion bald zur Milchsäureanhäufung im Muskel kommt, können diese Mittel gewiß nicht, wenigstens bei oxybiotischen Tieren, an Ausgiebigkeit mit der oxydativen Zerstörung in Vergleich treten, aber sie könnten dennoch in einem engeren Ausmaße von physiologischer Bedeutung sein. In dieser Richtung ist das vorhandene Tatsachenmaterial noch sehr ergänzungsbedürftig, immerhin sind hier physikalisch-chemisch verschiedene Möglichkeiten gegeben. So zeigt uns die vergleichende Betrachtung der Affinitätskonstanten in der Amidierung eine solche Möglichkeit, die Säurewirkung aufzuheben, eine andere ist die Entstehung sogenannter zyklischer Komplexsalze, welche nahezu nicht ionisieren und für die im Muskel in basischen Stoffwechselprodukten das Substrat vorhanden sein könnte. Unsere Untersuchungen sprechen dafür, daß im allgemeinen die Entstehung solcher innerer Komplexsalze im Organismus von großer Be-

deutung sein kann. Ein besonderer Weg von Oxysäuren zu unionisierten Komplexen wäre schließlich die anhydridartige Bildung zyklischer Doppelester, sogenannter Laktide. Auf solchen dürfte die zeitliche Abnahme des Säuretiters von Milchsäure beruhen, die man bei längerem Arbeiten mit derselben konstatieren kann. Durch diese Betrachtungen soll jedoch nicht die Möglichkeit bestritten sein, daß im Organismus eigenartige Reaktionen zur Ausschaltung der Milchsäurewirkung ohne Sauerstoff gefunden werden.

Mit dem Hinweise auf die Beziehungen von Muskelkontraktion und Muskelstarre hat L. Hermann der Muskelphysiologie wertvolle Anregungen gegeben, doch hat hier zugleich die ungeklärte Rolle der Gerinnungsvorgänge bei der Totenstarre lange Zeit überaus verwirrend gewirkt. Die Arbeiten, vor allem von H. Winterstein und E. B. Meigs auf der einen und namentlich von O. v. Fürth und E. Lenk auf der anderen Seite, welch letztere den Zusammenhang von Gerinnung und Lösung der Starre aufgedeckt haben, brachten diese schwierige Frage in den Hauptpunkten zu einem befriedigenden Abschluß. Die Zusammenziehung bei der Totenstarre erscheint uns heute nur noch als eine zeitlich modifizierte, letzte vitale Muskelkontraktion, die aber nicht in Restitution, sondern in den irreversiblen Gerinnungsvorgang bei der Lösung übergeht.

Im Zusammenhange mit der Frage Gerinnung und Muskelkontraktion sei auf eine leicht zu mißdeutende Beobachtung W. Biedermann's hingewiesen, die diesen zu dem Ausspruch veranlaßt hat, „daß der Kontraktionsvorgang im Muskel wenigstens unter Umständen von einer Ausfällung (Koagulation) vorher gelöster Eiweißsubstanzen begleitet ist". Die im schlaffen Zustande glashellen oder nahezu durchsichtigen glatten Muskeln gewisser Würmer und Mollusken werden bei der Kontraktion weiß und trübe und können in diesem Zustande stundenlang verharren, um beim Aufhören der Zusammenziehung sofort wieder klar zu werden. Es scheint sich nach W. Biedermann hier um eine Eigentümlichkeit der Tonusmuskeln zu handeln. Wir können in diesem Phänomen keinen Gegensatz zu unserer Anschauung erblicken. Es ist ohne weiteres denkbar, daß eine reversible Wasserverschiebung zwischen Muskelplasma und Fibrille zu Brechungsunterschieden führt, die sich als weißliche Trübung verraten. Wir kennen ein völliges Analogon zu dieser Erscheinung bei den Leimgallerten. Eine noch flüssige Leimgallerte mit Natriumsulfat versetzt gibt eine Trübung, die durch folgendes Erstarren fixiert wird. Hält man die trübe Gallerte noch einige Zeit im Brutschrank flüssig, dann fließen

die trüben Teilchen zu einer vollständig klaren, leimreichen Schicht zusammen, die sich scharf gegen eine darüber stehende, ebenso klare, leimärmere absetzt und so erstarrt. Der Zustand ist durch Entfernen des Salzes wieder aufzuheben und besteht im Grunde in einer reversiblen Wasserverschiebung in dem Leim, die sich bei entsprechender Verteilung der Partikelchen durch eine Trübung anzeigt.

Die Beziehungen der älteren Theorien zu unseren Anschauungen sind im allgemeinen schon berührt worden. Es liegen seit W. Biedermann's Zusammenfassung zwei neuere Hypothesen vor, von denen die von F. Haber und Z. Klemensiewicz in ihrem mechanischen Teil eine leicht modifizierte Form der Bernstein'schen Oberflächenspannungstheorie mit den schon erwähnten fundamentalen Schwächen einer solchen vorstellt. Dagegen geht N. Zuntz, der seine Theorie jüngst eingehend entwickelt hat, auf die osmotische Drucksteigerung zurück, welche aus der Verbrennung eines Fett- oder Kohlehydratmoleküls zu Kohlensäure resultieren soll. Von dauerndem Werte in seiner Betrachtung ist vor allem die Feststellung, daß die beobachtete Diffusionsgeschwindigkeit von Sauerstoff (und wohl auch Kohlensäure) in den Geweben mit der Dauer der Muskelzuckung in Einklang steht. Bedenken erwecken aber die Ableitungen des osmotischen Druckes, bei denen der zutretende O_2 nicht ins Kalkül gezogen wird, während die CO_2 am Orte ihrer Entstehung verbleiben muß, um den berechneten Druck zu liefern. Es geht wohl nicht an, die beiden Seiten der Reaktionsgleichung so verschieden zu werten. Außerdem muß N. Zuntz, um den für die Muskelleistung nötigen Druck zu gewinnen, noch die Annahme machen, daß infolge der Bildungswärme am Orte der Kohlensäureentstehung eine Temperatur von 6430° C herrscht. Wir werden umgekehrt geneigt sein, die physiologische Bedeutung der universalen Durchgängigkeit des Kohlendioxyds im tierischen Gewebe auch darin zu suchen, daß solche Wärmestauungen, wie sie N. Zuntz berechnet, zuverlässig vermieden werden. Daß die Zuntz'sche Theorie zum Teil auch den Einwänden gegen einen thermodynamischen Ursprung der Muskeltätigkeit zugänglich ist, braucht nicht erst besonders hervorgehoben zu werden.

* * *

Wir sind am Ende unserer Betrachtungen angelangt, deren Ziel es war, darzulegen, wie die Verwendung der Kolloidchemie der Eiweißkörper zu einer einheitlichen Auffassung der Vorgänge im tätigen Muskel führen könnte. Zahlreiche Einzelfragen, so die Rolle der Quer-

streifung, die Bedeutung des Massenverhältnisses von Sarkoplasma und Fibrille für den Ablauf der Muskelzuckung, konnten nicht einmal gestreift werden und auch das zugehörige Problem der Innervation, worüber physikalisch-chemische Untersuchungen kaum noch existieren, mußte einstweilen scharf von dem der Muskelleistung im engeren Sinne getrennt bleiben. Auch wenn man gegenwärtig in der umfangreichen Literatur über physikalische Chemie und Kolloidchemie in der Biologie vielfach nur Scheinerklärungen oder erst zu prüfende Arbeitshypothesen zu erblicken vermag, darf die Zuversicht festgehalten werden, daß auf diesem Wege in der Erkenntnis der fundamentalen Lebenserscheinungen die größten Fortschritte zu erwarten sind. Die Voraussetzung für ein sicheres Fortschreiten in dieser Richtung wird aber stets eine, vorerst nur durch mühsame und schwierige Arbeit zu erwerbende, gründliche Kenntnis der Zustandsänderungen der Biokolloide bilden. Mögen auch unsere heutigen Ausführungen die Ueberzeugung von der Wichtigkeit solcher Untersuchungen in weitere Kreise der Biologen tragen.

Biologische Versuchsanstalt in Wien.
Physikalisch-chemische Abteilung.

Zur Theorie und Praxis der Transfusion.

Von James J. Hogan und Martin H. Fischer[1]).
(Aus dem Josef Eichberg-Laboratorium für Physiologie an der Universität Cincinnati, U.S.A.) (Eingeg. am 15. Dezember 1911)

I.

Die Aufrechterhaltung einer normalen Zirkulation ist für den vielzelligen Organismus eine wichtige Lebensbedingung. Durch die Zirkulation werden die einzelnen Zellen mit den Stoffen versorgt, die sie zum Leben brauchen; zugleich werden daraus die giftigen Produkte entfernt, die sie selbst bilden und durch deren Anhäufung ihre Existenz bedroht wird. Die Ausführungen in dieser Arbeit können für Blut- und Lymphzirkulation gelten, wir werden uns aber — außer wenn das Gegenteil speziell betont wird — auf das Problem der Blutzirkulation beschränken. Zur Erhaltung einer Zirkulation ist eine genau arbeitende Pumpe und eine geeignete zirkulierende Flüssigkeit erforderlich.

Die Frage, wodurch eine Flüssigkeit für die Zirkulation geeignet erscheint, kann von zwei Standpunkten aus behandelt werden, von einem chemischen und von einem physikalischen. Die chemische Seite des Problems werden wir in dieser Arbeit nur gelegentlich berühren. Unser Hauptinteresse ist auf zwei physikalische Grundzüge gerichtet.

Der Ausgangspunkt für unsere experimentellen Studien war durch einige Probleme aus der praktischen Medizin gegeben und es dürfte angezeigt sein, damit auch unsere Arbeit einzuleiten. Im allgemeinen wird der Teil des Problems der Erhaltung einer normalen Zirkulation, der die Existenz einer entsprechend zusammengesetzten zirkulierenden Flüssigkeit voraussetzt, schon für ziemlich genau bekannt gehalten.

---

[1]) Uebersetzt von H. Handovsky.

Wir werden später sehen, daß dies gefährlich ist. Die schwereren Störungen aber, die eine zirkulierende Flüssigkeit wie das Blut betreffen können, sind jedem medizinisch Arbeitenden bekannt und sind ja auch auffallend genug. Wir müssen uns nur ein Phänomen, wie etwa die Hämorrhagie, vor Augen halten. Wenn sich durch Zufall oder auf andere Weise eine der größeren Arterien beim Menschen oder bei einem Versuchstier öffnet, so sehen wir im Lauf weniger Minuten alle die beunruhigenden Symptome auftreten, die schließlich zum Tode führen.

Suchen wir nun nach dem Grund für diese Erscheinungen, so wird uns bald klar, daß die schädigende Wirkung der Hämorrhagie nicht so sehr in einem großen Verlust roter Blutkörperchen oder im Verlust irgendeines chemischen Bestandteiles des Blutes, etwa des Hämoglobins oder gewisser Salze besteht, als vielmehr hauptsächlich in der Volumsverminderung des zirkulierenden Blutes. Der Beweis für diesen Schluß ist leicht erbracht; denn um ein Tier vor den Wirkungen der Hämorrhagie zu schützen, ist es nicht nötig, Blut zu transfundieren, sondern es genügt die Transfusion von Wasser, das verschiedene Salze enthält (eine sogenannte „physiologische Salzlösung", „Ringer'sche Lösung" oder „Locke'sche Lösung"). Tatsächlich neigt man wegen der Gefahren, die die Transfusion von Blut mit sich bringt, in der Praxis immer mehr zur Transfusion verschiedener Salzlösungen.

Die ausgezeichnete Wirkung verschiedener Salzlösungen hält jedoch nur kurze Zeit an. Mit anderen Worten, es ist oft zu bemerken, daß eine physiologische Salzlösung oder eine Ringer'sche Lösung zwar im Augenblick glänzende Resultate geben, daß aber die Wirkung sich nach ein bis zwei Stunden abschwächt, so daß das Individuum, das den gefährlichen Wirkungen einer schweren Hämorrhagie zunächst entgangen war, ihnen wieder verfällt; selbst bei Wiederholung der Injektion ist die Besserung im Befinden des Patienten oder des Versuchstieres nur vorübergehend.

Auf die Frage, warum dies geschieht, ist die Antwort leicht gefunden. Die injizierte Salzlösung bleibt nicht in den Blutgefäßen. Das ist sehr leicht zu beweisen. Nicht nur, daß der Blutdruck, den wir nach der Injektion erreichen konnten, allmählich wieder fällt, sondern die injizierte Flüssigkeit verläßt den Körper wieder als Harn oder sie wird von den Geweben aufgenommen (es entwickelt sich ein Oedem) oder beides. Könnte das Wasser in den

Blutgefäßen zurückgehalten werden, so würden wohl die Wirkungen einer Injektion von Salzlösungen von längerer Dauer sein. Damit sind wir im Mittelpunkt des Problems und des Themas dieser Arbeit. Warum wird eine Salzlösung nicht in den Blutgefäßen eines Tieres zurückgehalten, oder, wenn wir die Frage anders stellen, warum bleibt eine zirkulierende Flüssigkeit wie Blut in den Blutgefäßen? Weshalb hat das Blut nicht dasselbe Schicksal wie eine Salzlösung und wird von einem Tier als Harn verloren oder in die Körpergewebe des Tieres absorbiert?

Es versteht sich von selbst, daß eine korrekte Antwort auf diese Frage nicht nur von allgemeinem biologischen Interesse ist, sondern geradezu die Grundlage bildet, auf der die Prinzipien der Transfusion, wie sie aus irgendeinem Grunde in klinischen Fällen angewendet wird, aufgebaut werden müssen.

Das Blut (oder die Lymphe) bleibt in den Blutgefäßen, weil es kein „freies" Wasser enthält — alles Wasser ist (als Hydratationswasser) an die hier vorhandenen Kolloide gebunden. Umgekehrt verschwindet eine Salzlösung schnell aus dem Gefäßsystem, weil sie „freies" Wasser enthält.

Folgende Versuche sollen diesen einfachen Schluß beweisen.

II.

1. Nehmen wir ein Kaninchen ruhig aus seinem Käfig, binden es bequem in einen Tierhalter und katheterisieren es mit einem kleinen Kautschukkatheter, dann beobachten wir bei ihm eine Harnsekretion, deren Verlauf graphisch in Fig. 1 dargestellt ist. (Versuch 1.) Die

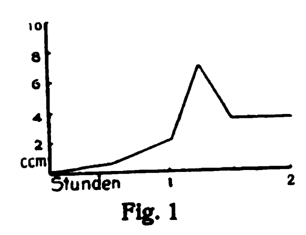


Fig. 1

Kurve wird erhalten, indem wir die Zeit (in Intervallen von 15 Minuten) auf der Abszisse und die Anzahl der in diesen Zeiträumen sezernierten Kubikzentimeter Harn auf der Ordinate auftragen.

Versuch 1.

Männlicher belgischer Hase. Gewicht 2450 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. Normale Harnsekretion bei einem Tier, das bequem in den Tierhalter gebunden wurde.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,15	4,6	Angebunden, katheterisiert, Harn trüb, alkalisch, kein Eiweiß
10,30	0,4	Alkalisch, trüb, kein Eiweiß
10,45	0,5	" " " "
11,00	1,3	" " " "
11,15	2,1	Alkalisch, chromgelb, kein Eiweiß
11,30	7,0	" " " "
11,45	3,4	Alkalisch, klar, kein Eiweiß
12,00	3,4	" " " "
12,15	3,4	" " " "

In gutem Zustand abgebunden und in den Käfig zurückgebracht.

Gesamtmenge des in 2 Stunden sezernierten Harns: 21,5 ccm.

Wir wollen nun sehen, welche Wirkung die Injektion einer gewöhnlichen Salzlösung auf die Sekretion ausübt. Dazu benutzen wir den in Fig. 2 dargestellten Apparat. Der graduierte Zylinder *C* ist mit einem Kautschukpropf versehen, der von zwei gebogenen Glasröhrchen durchbohrt ist, die, wie im Diagramm, in den Kautschukröhrchen *a* und *b* endigen, von denen das eine mit der Injektionsnadel *n*, das andere mit dem Druckballon *d* verbunden ist. Nachdem auf *d* ein leichter Druck ausgeübt worden ist, und das Röhrchen *a* sich mit der Flüssigkeit, die injiziert werden soll, gefüllt hat, wird die Nadel *n* in die Ohrvene des Kaninchens eingeführt und durch zwei kleine Arterienklammern festgehalten. Nun kann durch Druck auf den Ballon *d* die Lösung in *C* in jeder beliebigen Menge in den Kreislauf des Tieres injiziert werden.

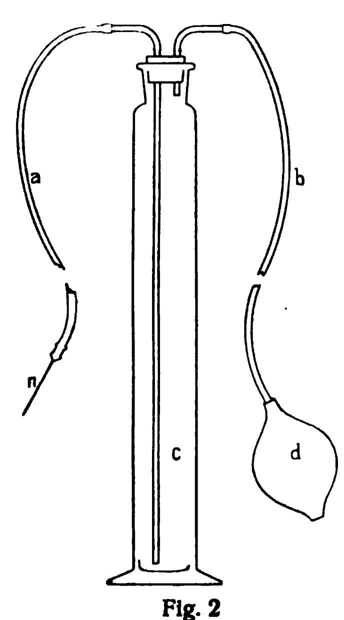


Fig. 2

Fig. 3 zeigt, was mit der Harnsekretion geschieht, wenn wir eine NaCl-Lösung intravenös injizieren. Die unterste Kurve *a* dient der Kontrolle und stellt die normale Sekretion dar. Es möge bemerkt werden, daß alle in dieser Figur verzeichneten Kurven bei demselben Tier erhalten wurden und daß zwischen den einzelnen Experimenten immer einige Tage der Ruhe waren. Anästhetika sind nicht nötig und wurden bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen nicht gegeben.

Kurve *b* zeigt die Wirkung einer fortlaufenden Injektion einer $^1/_8$ mol. (0,729prozentigen) NaCl-Lösung in einer Menge, die gleich war der für dieses Tier berechneten Blutmenge. Als Basis für die Berechnungen hielten wir uns an R. Tigerstedt, nach dem das Blut 5 Proz. des Körpergewichtes eines Kaninchens ausmacht. Es zeigt sich deutlich, daß auf die Injektion einer schwachen Salzlösung alsbald eine Erhöhung der Harnausscheidung folgt.

Kurve *c* zeigt die Wirkung derselben Menge einer Salzlösung, die aber eher „isosmotisch" oder „isotonisch" mit der Gewebsflüssigkeit eines Kaninchens ist, nämlich einer 0,92prozentigen NaCl-Lösung. Es ist nicht schwer, zu sehen, daß unter diesen Umständen die Harn-

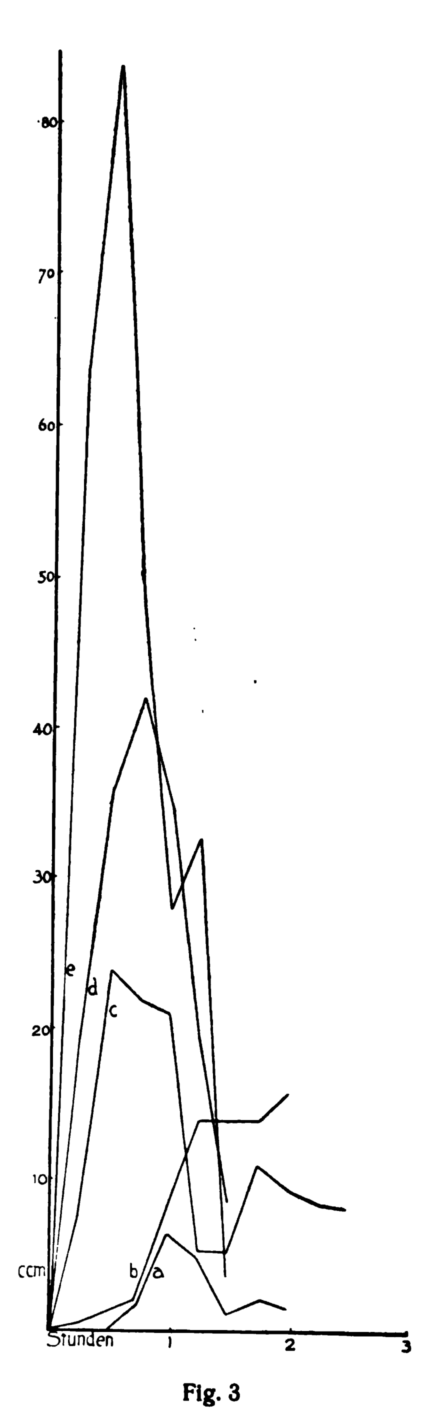


Fig. 3

abscheidung noch weiter zunimmt. Auch bemerken wir, daß die Wirkung dieser Injektion auf die Sekretion früher eintritt, obwohl die Menge der injizierten Lösung und die Geschwindigkeit der Injektion dieselbe ist, wie in dem früheren Versuch.

Kurven *d* und *e* zeigen die Wirkung der Injektion einer 1/4 mol. (1,459 prozentigen) resp. einer 1/2 mol. (2,909 prozentigen) NaCl-Lösung. Die verschiedenen Kurzen zeigen deutlich, daß bei gleichem Wasservolumen und gleicher Dauer der Injektion der Wasserverlust aus dem Kőrper um so schneller stattfindet, je höher die Konzentration des mit dem Wasser zugleich injizierten Salzes ist. Wie aus den Kurven und dem folgenden Versuchsprotokoll hervorgeht, wird wenig oder nichts von dem injizierten Wasser zurückbehalten, und wenn genug Salz mit dem Wasser injiziert wird, so verliert das Tier sogar mehr Wasser als injiziert wurde.

Wir wollen nun an die Erklärung dieser einfachen experimentellen Tatsachen gehen.

Das ganze Tier, d. h. alle seine Gewebe inklusive Blut und Lymphe ist aus einem System von Kolloiden aufgebaut, die unter normalen Umständen mit Wasser gesättigt sind[1]). Dieses kolloide System kann kein Wasser aufnehmen oder abgeben, wenn es nicht zuvor chemische oder physikochemische Aenderungen erleidet, durch welche die Wasserkapazität dieser Kolloide erhöht oder herabgesetzt wird. Ist das System der den Körper aufbauenden Kolloide mit Wasser gesättigt, dann kann es natürlich nichts mehr davon aufnehmen; wenn wir daher „freies" Wasser in Form einer „physiologischen" (1/8 mol. oder 0,729 prozentigen) NaCl-Lösung injizieren, kann es nicht im Körper zurückgehalten werden, sondern geht als Harn wieder ab. Wenden wir diese Prozedur nicht bei einem Versuchstier an, sondern bei einem Patienten, der eine Hämorrhagie durchmachte, so ist das Resultat das gleiche und ebenso seine Deutung. Die günstige Wirkung für den Patienten, die aus der Füllung der Blutgefäße mit Salzlösung hervorgeht, kann nur kurze Zeit anhalten, denn das Wasser ist „frei" und entweicht nach kurzer Zeit als Harn.

Aber warum ruft eine stärkere Salzlösung die Abscheidung des Wassers früher und in größerer Menge hervor als eine schwache?

---

1) M. H. Fischer, Physiology of Alimentation (New York 1907), 186 u. 267; Amer. Journ. of Physiol. **20,** 330 (1907); Pflüger's Arch. **125,** 99 (1908); ibid. **125,** 396 (1908); ibid. 127, 1 (1909); Kolloidchem. Beih. **1,** 93 (1910); Das Oedem, deutsch von K. Schorr u. Wo. Ostwald (Dresden 1910); Die Nephritis, deutsch von H. Handovsky u. Wo. Ostwald (Dresden 1911).



Es ist meist angenommen worden, daß dies deshalb der Fall sei, weil das Salz in irgendeiner mysteriösen Weise „stimulierend“ auf die Niere wirke. Die Erklärung ist jedoch einfacher. Die Salze vermindern die Wasserkapazität der Körperkolloide (Proteinkolloide), und zwar um so mehr, je höher die Konzentration des Salzes ist. Je höher daher die Salzkonzentration in unserer injizierten Lösung ist, desto höher muß sie auch im Blut und in der Folge (nach der Diffusion) in allen Körpergeweben sein. Durch die Injektion einer starken Salzlösung führen wir daher nicht nur freies Wasser zu wie früher, sondern wir erhöhen die Salzkonzentration im Blut und in den Geweben, so daß die Kolloide hier Wasser abgeben. Dieses „freie“ Wasser kommt dann noch zu dem „freien“ Wasser aus der Injektionslösung hinzu, und so steigt die Harnabscheidung pari passu mit jeder Erhöhung der Salzkonzentration in der injizierten Flüssigkeit.

Die Kurven *a*, *b*, *c*, *d* und *e* von Fig. 3 sind nach den Versuchen 2, 3, 4, 5 und 6 hergestellt.

Versuch 2.

Belgischer Hase, Männchen. Gewicht 2495 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. Normale Harnsekretion, wenn das Tier bequem in den Tierhalter gebunden wurde. Dieses Tier kam aus demselben Käfig wie das Tier aus Versuch 1 und wurde parallel damit beobachtet.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
11,15		Angebunden, katheterisiert
11,30		
11,45	1,6	Alkalisch, klar, gelb, kein Eiweiß
12,00	6,4	” ” ” ” ”
12,15	4,8	” ” ” ” ”
12,30	0,9	” ” ” ” ”
12,45	1,7	” ” ” ” ”
1,00	1,3	” ” ” ” ”

In gutem Zustand abgebunden und in den Käfig zurückgebracht.

Gesamtmenge des in 1¾ Stunden sezernierten Harns: 16,7 ccm.

Versuch 3.

Belgischer Hase, Männchen. Gewicht: 2495 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 124,9 ccm einer 1/8 mol. (0,72 prozentigen) NaCl-Lösung wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entsprach.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
2,15	21,5	Angebunden, katheterisiert. Harn klar, bernsteingelb, neutral, kein Eiweiß
		Beginn der intravenösen Injektion einer 1/8 mol. (0,72 prozent.) NaCl-Lösung mit der gleichförmigen Geschwindigkeit von 10 ccm alle 5 Minuten
2,30	0,3	Klar, bernsteingelb, neutral, kein Eiweiß
2,45	1,0	Klar, bernsteingelb, schwach alkalisch, kein Eiweiß
3,00	1,9	Klar, bernsteingelb, schwach alkalisch, kein Eiweiß
3,15	7,7	Klar, bernsteingelb, schwach alkalisch, kein Eiweiß
		Injektion unterbrochen
3,30	14,0	Wasserklar, schwach alkalisch, kein Eiweiß
3,45	14,0	" " " " "
4,00	14,0	" " " " "
4,15	16,0	" " " " "
4,30	11,2	" " " " "
4,45	4,8	" " " " "

Tier abgebunden, vollkommen wohl.

Gesamtmenge des seit Beginn der Injektion sezernierten Harns: 84,9 ccm.
Menge des in den ersten zwei Stunden sezernierten Harns: 68,9 ccm.

2. Wir können die Richtigkeit unseres Gedankenganges leicht prüfen, indem wir für die einfache Salzlösung eine Flüssigkeit substituieren, in der das Lösungsmittel (Wasser) nicht frei, sondern an ein Kolloid gebunden ist. Die natürliche Flüssigkeit, der diese Charakteristika zukommen, ist, wenn unsere Ueberlegungen korrekt sind, das Blut, und wir müssen also erwarten, daß die Injektion von Blut in keiner Menge eine Erhöhung der Harnabsonderung zur Folge hat. Daß dies wirklich zutrifft, ist seit den Untersuchungen von E. Ponfick[1]) und R. Magnus[2]) eine bekannte Tatsache in der

[1]) E. Ponfick, Virchow's Arch. **62**, 277 (1875).

[2]) H. Magnus, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **45**, 210 (1901).

Versuch 4.

Belgischer Hase, Männchen. Gewicht 2495 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 124,9 ccm einer 0,92prozentigen NaCl-Lösung wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
9,25	2,5	Angebunden, katheterisiert. Harn klar, bernsteingelb, kein Eiweiß
9,30		Beginn der intravenösen Injektion von 0,92-prozentigem NaCl mit der gleichförmigen Geschwindigkeit von 10 ccm alle fünf Minuten
9,45	7,5	Klar, bernsteingelb, alkalisch, kein Eiweiß
10,00	24,0	Wasserklar, bernsteingelb, schwach alkalisch, kein Eiweiß
10,15	22,0	Wasserklar, bernsteingelb, schwach alkalisch, kein Eiweiß
10,30	21,0	Wasserklar, neutral, kein Eiweiß
		Injektion beendigt
10,45	5,0	Bernsteingelb, wasserklar, schwach alkalisch, kein Eiweiß
11,00	5,2	Blaßgelb, trüb, schwach alkalisch, kein Eiweiß
11,15	11,1	" " " " " "
11,30	9,5	Bernsteingelb, alkalisch, kein Eiweiß
11,45	8,5	" " " "
12,00	8,2	" " " "

Tier freigelassen, vollkommen wohl.

Gesamtmenge des seit Beginn der Injektion sezernierten Harns: 123,3 ccm. Gesamtmenge des während der ersten zwei Stunden sezernierten Harns: 105,3 ccm.

Physiologie. Nur die Deutung dieser Beobachtung hat bis jetzt gefehlt. Fig. 4 zeigt, daß die Injektion einer Lösung, in der das Wasser an ein Kolloid gebunden ist, keine Erhöhung der Harnausscheidung zur Folge hat. (Die Flüssigkeit bleibt in den Blutgefäßen.) Bei diesen Versuchen wurde nicht das ganze Blut, sondern Blutserum verwendet, das hergestellt wurde, indem man unter Beachtung der nötigen Asepsis einem Pferd Blut aus der Halsvene in große Glasflaschen abzog, es auf Eis koagulieren ließ und dann die vollkommen klare obere Serumschicht

Versuch 5.

Belgischer Hase, Männchen. Gewicht 2495 g. Heu: Hafer, Korn und grünes Gemüse. 124,9 ccm einer 1/4 mol. (1,45 prozentigen) NaCl-Lösung wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
9,35		Angebunden, katheterisiert. Harn trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß
9,45	3,0	Intravenöse Injektion von 1/4 mol. (1,45 prozentigem) NaCl mit der gleichförmigen Geschwindigkeit von 10 ccm alle 5 Min. begonnen
10,00	19,5	Harn allmählich klarer, alkalisch, kein Eiweiß
10,15	36,0	Wasserklar, schwach alkalisch, kein Eiweiß
10,30	41,0	" " " " "
10,45	34,5	" " " " " Injektion beendigt
11,00	18,5	Wasserklar, schwach alkalisch, kein Eiweiß
11,15	8,5	" " " " "

Tier freigelassen, vollkommen wohl. Trinkt sofort.
Gesamte Harnsekretion seit Beginn der Injektion: 159,0 ccm.

Versuch 6.

Männlicher belgischer Hase. Gewicht 2495 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 124,9 ccm 1/2 mol. (2,8 prozentiges) NaCl werden intravenös injiziert. Diese Menge entspricht dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,40		Angebunden, katheterisiert. Harn trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß
10,45	4,0	Intravenöse Injektion von 1/2 mol. (2,9 prozentigem) NaCl mit der gleichförmigen Geschwindigkeit von 10 ccm alle 5 Min. begonnen.
11,00	64,0	Zuerst trüb, dann klar, alkalisch, kein Eiweiß
11,15	84,0	Wasserklar, neutral, kein Eiweiß
11,30	48,0	" " " "
11,45	28,0	" " " "
11,47		Injektion beendigt
12,00	33,0	Wasserklar, neutral, kein Eiweiß
12,15	3,5	" " " "
12,30	22,0	" " " "
12,45	6,0	" " " "

Tier freigelassen, vollkommen wohl. Trinkt sofort Wasser.
Gesamte Harnsekretion seit Beginn der Injektion: 288,5 ccm.

dekantierte. Die Kurven *a*, *b*, *c* und *d* beziehen sich auf die Versuche 7, 8, 9 und 10.

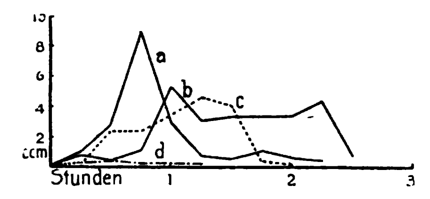


Fig. 4

Versuch 7.

Weißes belgisches Kaninchen. Gewicht 1692 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 42,4 ccm Pferdeblutserum wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge der Hälfte des gesamten Blutvolumens des Versuchstieres entspricht.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,30		Ins Laboratorium gebracht
10,45	4,0	Angebunden katheterisiert. Harn alkalisch, chromgelb, dick, kein Eiweiß. Beginn der intravenösen Injektion von Pferdeblutserum ins Ohr in Mengen von 10 ccm alle 5 Minuten
11,00	1,2	Alkalisch, kein Eiweiß
11,07½		Injektion des Serums eingestellt
11,15	3,0	Alkalisch, kein Eiweiß
11,30	9,0	Alkalisch, klar, Spuren von Eiweiß
11,45	3,0	Alkalisch, Eiweiß, keine Zylinder
12,00	0,8	,, ,, ,, ,,
12,15	0,6	Alkalisch, deutliche Verminderung des Eiweißgehaltes, keine Zylinder
12,30	1,2	Alkalisch, weniger Eiweiß
12,45	0,7	Alkalisch, leichte Trübung durch Eiweiß, keine Zylinder
1,00	0,4	Stark alkalisch, Spuren von Eiweiß
1,15	0,8	,, ,, ,, ,, ,,
1,30	0,7	,, ,, ,, ,, ,,
1,45	0,5	,, ,, ,, ,, ,,
2,15	0,5	Stark alkalisch, Spuren von Eiweiß, keine Zylinder
2,45	0,6	Stark alkalisch, Spuren von Eiweiß, keine Zylinder

Tier freigelassen, vollkommen wohl.

Gesamte Harnsekretion seit Beginn der Injektion: 23,0 ccm.
Harnsekretion während der ersten zwei Stunden: 19,9 ccm.

Versuch 8.

Bastard aus weißem und belgischem Kaninchen. Gewicht 1585 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 79,1 ccm Pferdeblut werden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
11,25	2,5	Angebunden, katheterisiert. Harn alkalisch, chromgelb, kein Eiweiß
		Beginn der intravenösen Injektion von Pferdeblut ins Ohr in Mengen von 10 ccm alle 5 Minuten
11,40	1,0	Alkalisch, kein Eiweiß
11,55	0,6	Alkalisch, trüb, kein Eiweiß
12,02		Seruminjektion eingestellt
12,10	1,3	Alkalisch trüb, Spuren von Eiweiß
12,25	5,5	Schwach alkalisch, trüb, Eiweiß, keine Zylinder
12,40	3,5	,, ,, ,, ,, ,, ,,
12,55	3,5	Alkalisch, leicht getrübt, Eiweiß
1,10	3,5	Alkalisch, Spuren von Eiweiß
1,25	3,5	,, ,, ,, ,,
1,55	3,5	Alkalisch, trüb, rote Blutkörperchen, keine Zylinder. Blutgehalt durch traumatische Blutung in der Blase (?)
2,25	4,2	Spuren von Eiweiß, rote Blutkörperchen, keine Zylinder
2,55	0,6	Blutig, alkalisch, Eiweiß, keine Zylinder, rote Blutkörperchen

Das Tier wird in guter Verfassung freigelassen und in den Käfig zurückgebracht.

Gesamte Harnsekretion seit Beginn der Injektion 31,1 ccm.

Harnsekretion während der ersten zwei Stunden: 22,8 ccm.

3. Man könnte nun meinen, daß das Blut vermöge irgendeiner spezifischen Eigenschaft in den Blutgefäßen verbleibe und nicht bloß deshalb, weil das Wasser darin an die Blutkolloide gebunden ist. Einer solchen Kritik begegnen wir in Fig. 5 und in den Versuchen 11 und 12, wo wieder Wasser intravenös injiziert wird, nur ist es diesmal in Kombination mit einem dem Blut fremden Kolloid, nämlich mit Gelatine.

Versuch 11, wo eine reine 2,5prozentige Gelatinelösung intravenös injiziert wird, ist nur zur Kontrolle angeführt. Durch die In-

Versuch 9.

Himalaya Kaninchen. Gewicht 1564 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 117,3 ccm Pferdeblutserum wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem $1\,^1/_2$ fachen Volumen der gesamten Blutmenge des Versuchstieres entspricht.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
3,20		Angebunden, katheterisiert
3,30	1,0	Alkalisch, chromgelb, dick, kein Eiweiß
		Beginn der intravenösen Injektion von Pferdeblutserum in das Ohr, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
3,45	0,3	Dick, chromgelb, stark alkalisch, kein Eiweiß
4,00	2,6	Dick, chromgelb, stark alkalisch, Spuren von Eiweiß
4,15	2,6	Dick, chromgelb, stark alkalisch, Eiweiß
4,30	3,0	Alkalisch, Eiweiß; Seruminjektion beendet
4,45	4,7	Alkalisch, mehr Eiweiß, etwas traumatisches Blut
5,15	4,2	Alkalisch, rote Blutkörperchen, mehr Eiweiß
5,30	0,3	Eiweiß
5,45	0,2	Eiweiß

Das Tier wird bei gutem Befinden freigelassen und in den Käfig zurückgebracht.

Gesamtmenge des sezernierten Harns seit Beginn der Injektion: 17,9 ccm.

Versuch 10.

Weißes männliches Kaninchen. Gewicht 1371 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 110 ccm Pferdeblutserum werden intravenös injiziert. Dies entspricht $1\,^2/_3$ des gesamten Blutvolumens des Versuchstieres.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
4,45	4,0	Angebunden. Harn sauer, bernsteingelb, klar, kein Eiweiß
		Beginn der intravenösen Injektion von Pferdeblutserum ins Ohr, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
5,00	0,2	
5,15	0,5	Klar, kein Eiweiß
5,30	0,4	Klar, schwache Spur von Eiweiß
5,40		Injektion beendigt, Tier in gutem Zustand
5,45	0,4	Klar, Spuren von Eiweiß
6,00	0,3	Blutig, dick, mehr Eiweiß
6,02		Das Tier stirbt

Gesamtmenge des seit Beginn der Injektion sezernierten Harns: 2,4 ccm.

Autopsie. Das Herz und die Blutgefäße sind mit Blut erfüllt. Peritoneal- und Pleuralhöhle sind leer.

jektion solcher Lösungen wird zwar keine Erhöhung der Harnabscheidung hervorgerufen (Kurve *b* von Fig. 5), aber es lassen sich doch Einwände gegen dieses Experiment erheben. Wie das Versuchsprotokoll zeigt, entwickelt ein so behandeltes Tier Hämoglobinurie, Albuminurie, es treten Harnzylinder auf, und die Harnsekretion ist sehr gering —

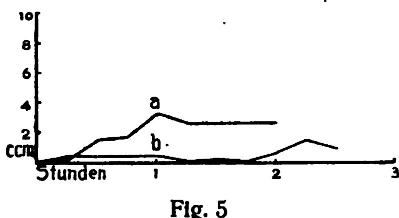


Fig. 5

mit anderen Worten, es entsteht eine „Nephritis". Es ließe sich daher mit Recht behaupten, daß ein solches Tier eine injizierte Menge Wassers einfach deshalb nicht sezerniert, weil es nephritisch ist. Eine der Ursachen dieser Nephritis mag in den sauern Eigenschaften der im Handel erhältlichen Gelatine liegen, mit der gearbeitet wurde. Wir glauben aber nicht, daß dadurch das ganze Krankheitsbild erklärt wird. Ein Tier, dem eine reine Gelatinelösung injiziert wurde, zeigt ein sehr ähnliches Verhalten, wie eines, dem die gleiche Menge destillierten Wassers injiziert wurde. Die intravenöse Injektion von destilliertem Wasser hat keine erhöhte Harnabgabe zur Folge. Der Grund dafür liegt in der zerstörenden Wirkung, die das Wasser auf das Blut ausübt, eine Wirkung, die weiterhin die normalen Oxydationsprozesse im Körper stört, eine abnorme Säureproduktion und -akkumulation und damit alle Symptome einer Nephritis hervorruft[1]).

Diese Betrachtungen führen zu dem Schlusse, daß eine reine Gelatinelösung aus zumindest zwei Gründen giftig wirkt, erstens, weil sie eine saure Reaktion hat und zweitens, weil ihrem Hydratationswasser noch jene Eigenschaften des Wassers zukommen, durch die destilliertes Wasser auf Blut zerstörend wirkt. Dieser Schluß dürfte nicht nur vom Standpunkt der praktischen Medizin von Bedeutung sein, sondern auch für die Theorie des kolloiden Zustandes und des physiologischen Verhaltens von Hydratationswasser.

Obwohl das Wasser in einer solchen Gelatinelösung an das Kolloid gebunden ist, behält es doch viele charakteristische Eigenschaften des „freien" Wassers.

---

[1]) Martin H. Fischer: Die Nephritis; deutsch von Hans Handovsky und Wolfgang Ostwald (Dresden 1911).

Wir vermeiden die verschiedenen experimentellen und theoretischen Einwände, die sich gegen das eben beschriebene Experiment erheben lassen, wenn wir der Gelatinelösung etwas Salz beimischen, was der Fall in Versuch 12 ist. Jetzt tritt keine Hämolyse auf, es entwickelt sich keine Hämoglobinurie oder Albuminurie, es finden sich keine Zylinder, die Harnabscheidung ist normal (Kurve *a* in Fig. 5). Dieser Versuch zeigt sehr klar, daß (nach Ausschluß der Nebenwirkungen einer Injektion reiner Gelatine) Wasser, das in Verbindung mit einem Kolloid (Gelatine) geboten wird, in den Blutgefäßen bleibt. Dafür werden wir weiterhin noch mehr Beweise bekommen.

Versuch 11.

Männlicher belgischer Hase. Gewicht 1448 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 72,4 ccm einer 2,5prozentigen Gelatinelösung wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
2,10		Aufgebunden, katheterisiert
2,15	7,0	Klar, gelb, kein Eiweiß
		Mit der intravenösen Injektion einer 2,5prozentigen Gelatinelösung in das Ohr begonnen, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
2,30	0,5	Klar, gelb
2,45	0,4	Ein wenig blutig, Eiweiß vorhanden
2,55		Injektion eingestellt
3,00	0,4	Ein wenig blutig
3,15	0,4	}
3,30		} Blutig, viele gelb gefärbte Zylinder
3,45	0,2	}
4,00	1 Tropfen	}
4,15	0,5	} Portweinfarbig, viele gelb gefärbte Zylinder
4,30	1,4	}
4,45	0,8	}

Am nächsten Morgen tot aufgefunden.

Autopsie: Peritoneal- und Pleuralhöhle enthalten ein wenig blutige Flüssigkeit. Das Herz ist von Blut erfüllt. Die Nieren sind ziemlich grau und erscheinen geschwollen.

Versuch 12.

Männliches weißes Kaninchen. Gewicht 1249 g. Futter: Heu, Hafer, Korn, und grünes Gemüse. 62,54 ccm einer 2prozentigen Gelatine in 1/8 mol. (0,729 prozentigem) NaCl werden intravenös injiziert. Diese Menge entspricht dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,40	0,2	Angebunden, katheterisiert. Harn trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß
10,45		Beginn der intravenösen Injektion von zweiprozentiger Gelatine in 1/8 mol. NaCl ins Ohr, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
11,00	0,2	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß
11,15	1,5	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, kein Blut Injektion eingestellt
11,30	1,7	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, kein Blut
11,45	3,2	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, kein Blut
12,00	9,6	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, kein Blut
12,15	2,5	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, kein Blut
12,30	2,5	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, kein Blut
12,45	2,5	Klar, kein Eiweiß, kein Blut
1,00	2,5	„ „ „ „ „

Tier freigelassen, vollkommen wohl.

Gesamte Harnsekretion seit Beginn der Injektion: 19,0 ccm.

4. Ist unsere Deutung der vorhergehenden Versuche richtig, so müssen wir die Versuche nach unserem Belieben so einrichten können, daß Wasser in den Blutgefäßen eines Tieres zurückbehalten oder daraus abgegeben wird, je nachdem ob wir es in Verbindung mit einem Kolloid oder in „freiem" Zustande einführen. Da gegen Versuche, die an verschiedenen Tieren ausgeführt wurden, leicht Einwände erhoben werden könnten, so mußte der Beweis an ein und demselben Tier erbracht werden; Fig. 6 zeigt die Resultate, die erhalten wurden, wenn wir zuerst Pferdeserum (Wasser in Verbindung mit einem Kolloid), sodann eine Salzlösung („freies" Wasser) injizierten. Die Kurven *a*, *b* und *c* entsprechen den Versuchen 13, resp. 14 und 15. Es tritt

klar zutage, daß in der ersten Periode dieser Versuche, solange Blutserum injiziert wird, keine Erhöhung der Harnabgabe eintritt, während die Harnabgabe enorm steigt, sobald statt des Serums Salzlösung injiziert wurde. Die Kurven zeigen in ein und demselben Tiere was früher an verschiedenen Tieren bei Injektion von Pferdeserum oder Salzlösung beobachtet wurde.

Versuch 13.

Weißes Kaninchen. Gewicht 1417 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. Im ersten Teil des Versuches wurden 90,0 ccm Pferdeblutserum intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge ungefähr 1 und 1/3 mal dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht. Später wurden 60,0 ccm einer 1/2 mol. (2,9 prozentigen) NaCl-Lösung injiziert.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,00	0,3	Tier aufgebunden und katheterisiert. Harn klar, dunkel bernsteingelb, kein Eiweiß
10,05		Beginn der intravenösen Injektion von Pferdeblutserum ins Ohr, und zwar 10,0 ccm alle 5 Minuten
10,25	0,3	Kein Eiweiß
10,35	7,5	Neutral, schwache Spur von Eiweiß
10,50	5,0	Seruminjektion eingestellt und mit der Injektion einer 1/2 mol. NaCl-Lösung mit derselben Geschwindigkeit begonnen. Harn klar, neutral, Eiweiß, ein Zylinder
11,05	18,0	Letzter Teil wasserklar, schwache Spur von Eiweiß, nur ein Zylinder.
11,20	78,0	NaCl-Injektion eingestellt. Harn wasserklar, neutral gegen Lackmus, schwache Spur von Eiweiß

Tier freigelassen, in den Käfig zurückgebracht; frißt und trinkt sofort.
Nächster Vormittag: Tier lebt, ist wohl.

Gesamte Harnsekretion in den 45 Minuten, während welcher Pferdeserum injiziert wurde, 12,8 ccm, in den folgenden 45 Minuten, während welcher Salzlösung injiziert wurde, 1340, ccm.

Versuch 14.

Schwarzes männliches Kaninchen. Gewicht 1795 g. Futter: Heu, Hafer, Korn, grünes Gemüse. 89,85 ccm Pferdeblutserum wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht. Darauf folgt die Injektion von 89,85 ccm $^1/_2$ mol. (2,9 prozentigem) NaCl in die Ohrvene.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,45		Aufgebunden, katheterisiert
11,00	0,5	Klar, bernsteingelb, alkalisch, kein Eiweiß, Mit der Injektion von Pferdeblutserum, und zwar 10,0 ccm alle 5 Minuten begonnen
11,15		
11,30	1,8	Klar, bernsteingelb, alkalisch, kein Eiweiß
11,45	3,8	Klar, bernsteingelb, alkalisch, schwache Spur von Eiweiß, drei Zylinder
		Injektion von Pferdeblutserum eingestellt und mit der Injektion von $^1/_2$ mol. (2,9 prozentigem) NaCl mit derselben Geschwindigkeit begonnen
12,00	32,0	Letztes Quantum wasserklar, alkalisch, schwache Spur von Eiweiß, keine Zylinder, keine roten Blutkörperchen
12,15	67,5	Wasserklar, neutral, kein Eiweiß
12,30	75,0	„ „ „ „
		Injektion von NaCl eingestellt
12,45	22,5	Wasserklar, neutral, kein Eiweiß
1,00	8,0	„ „ „ „

Tier freigelassen, vollkommen wohl.

Nächster Vormittag: Am Leben, wohl.

Gesamte Harnsekretion in den 45 Minuten, während welcher Pferdeserum injiziert wurde: 5,5 ccm, in den folgenden 45 Minuten während der Injektion von Salzlösung: 174,5 ccm.

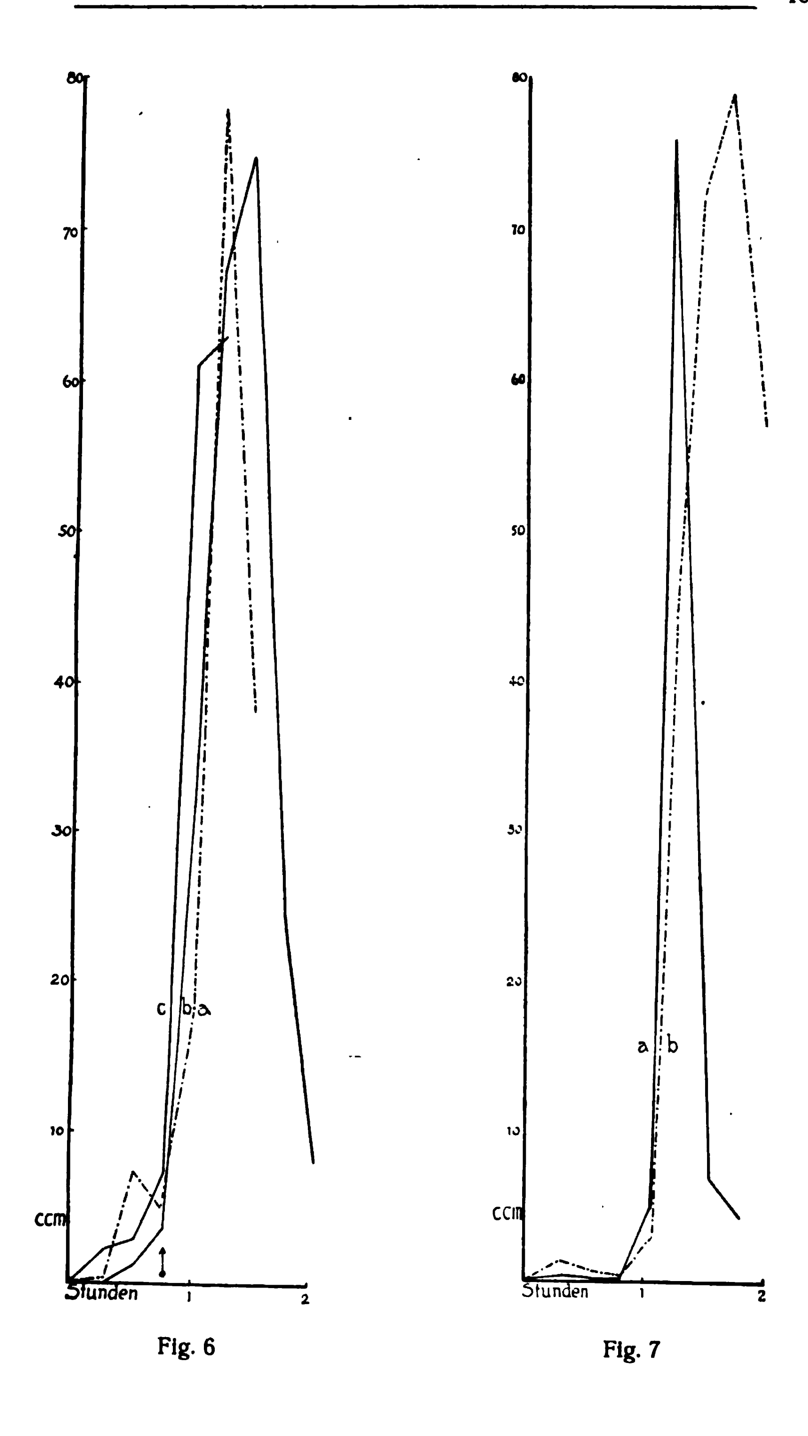

80
70
60
50
40
30
20
10
ccm
c b a
Stunden
1
2
80
70
60
50
40
30
20
10
ccm
a b
Stunden
1
2

Fig. 6

Fig. 7

Versuch 15.

Himalaya-Kaninchen, Mischling. Gewicht 1593 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. Aus der Karotis wurden 25 g Blut entnommen. Es wurde berechnet, daß dies ungefähr 1/3 der gesamten Blutmenge des Versuchstieres entspricht. Darauf folgt die intravenöse Injektion von 96,0 ccm Pferdeblutserum, entsprechend ungefähr 1 1/6 der Blutmenge des Versuchstieres. Nach der Seruminjektion werden 60 ccm 1/2 mol. (2,9 prozentiges) NaCl in der gleichen Weise injiziert.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
1,35		Aufgebunden. Entnahme von 24 g Blut aus der Karotis begonnen
1,55	0,3	Blutentnahme eingestellt und mit der Injektion von Pferdeblutserum begonnen. In den ersten 5 Minuten wurden 36 ccm injiziert. Dann 10 ccm alle 5 Minuten
2,10	2,3	Klarwerdend, Eiweiß nachweisbar
2,25	3,0	Leicht gerötet, Eiweiß, keine Zylinder, keine roten Blutkörperchen
2,30		Injektion von Pferdeblutserum eingestellt und mit der Injektion von 1/2 mol. (2,9 prozentigem) NaCl begonnen. Alle 5 Minuten werden 10 ccm injiziert
2,40	7,5	Zuletzt klar, schwache Spur von Eiweiß
2,55	61,0	Klar, Spur von Eiweiß
3,00		Injektion von NaCl eingestellt
3,10	63,0	Klar, Spur von Eiweiß

Nächster Vormittag: Tot im Käfig aufgefunden.

Gesamte Harnsekretion in den 35 Minuten, während welcher Pferdeserum injiziert wurde: 5,3 ccm. In den folgenden 40 Minuten, während welcher Salzlösung gegeben wurde: 131,5 ccm.

Zu den Versuchen 13, 14 und 15 ist folgendes zu bemerken. Bei allen Tieren rief die Injektion von Pferdeserum etwas Albuminurie hervor. Diese Albuminurie ist unserer Meinung nach vollkommen bedeutungslos, und zwar aus folgenden Gründen: Ist das zur Injektion verwendete Pferdeserum vollkommen klar, so tritt erst nach Injektion einer großen Menge von Serum eine leichte Albuminurie auf (Versuch 14). Daß sie überhaupt entsteht, scheint uns darin begründet, daß bei Injektion so großer Mengen von Serum Blutgefäße und Herz

durch die Flüssigkeit enorm ausgedehnt werden und daher die Zirkulation durch die Niere (und andere Organe) gehemmt wird. Jede solche Zirkulationsstörung in der Niere hat das Erscheinen von Zylindern und Eiweiß im Harn zur Folge. Sehr deutlich tritt die allgemeine Störung in der Dyspnoe zutage, die sich bei Injektion von sehr viel Serum entwickelt. Diese Atemnot schwindet wieder in den ersten Minuten nach Injektion einer starken Salzlösung, wenn durch Wasserabgabe aus den Blutkolloiden das Flüssigkeitsvolumen in den Blutgefäßen auf ein nahezu normales Niveau gesunken ist. Die stärker ausgesprochene Albuminurie in den Versuchen 13 und 14 war hauptsächlich eine Hämoglobin-Albuminurie und ist darauf zurückzuführen, daß das zu diesen Versuchen benutzte Pferdeblut hoch venös war und daß eine beträchtliche Hämolyse stattgefunden hatte.

5. Die Kurven *a* und *b* der Fig. 7 basieren auf den Versuchen 16 und 17; sie zeigen die gleichen Resultate, wie die in Fig. 6, nur wurde bei diesen Versuchen zur Bindung des Wassers Gelatine an Stelle der natürlichen Blutkolloide verwendet. In Versuch 16 gelangte eine reine Gelatinelösung zur Verwendung, in Versuch 17 eine Gelatinelösung in schwacher Salzlösung. Was wir oben über die relativen Toxizitäten solcher Lösungen gesagt haben, gilt auch hier, und die analogen Wirkungen auf die Versuchstiere erscheinen deutlich in den Protokollen.

In Versuch 18 wurde als Kolloid zur Bindung des Wassers Kasein verwendet. Die Kaseinlösung wurde hergestellt, indem eine schwache Natriumhydroxydlösung durch (das saure) Kasein neutralisiert[1]) und dann NaCl

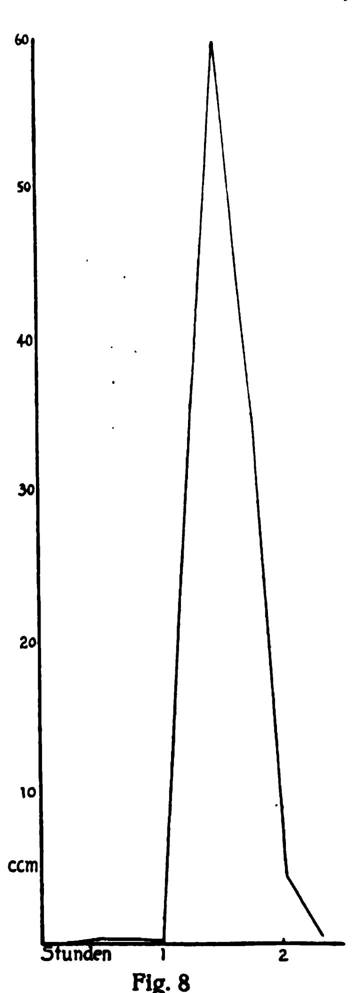


Fig. 8

[1]) T. B. Robertson, Journ. Biol. Chem. 2, 334 (1907); vgl. auch T. B. Robertson, Die physikalische Chemie der Proteine (Dresden 1912).

in genügender Menge beigefügt wurde, um die Wirkungen der Injektion einer reinen Kaseinlösung zu paralysieren. Die Wirkungen einer reinen Kaseinlösung entsprechen vollkommen denen einer reinen Gelatinelösung. Fig. 8, die auf diesem Versuch basiert, ist von selbst erklärlich.

Versuch 16.

Belgischer Hase, Männchen. Gewicht 1822 g. Futter: Heu, Hafer, Korn, grünes Gemüse. 91,1 ccm einer 2,5 prozentigen Gelatinelösung wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht. Darauf folgt die Injektion von 91,9 ccm 1/2 mol. (2,9 prozentiges) NaCl.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
9,50	2,8	Aufgebunden, katheterisiert. Harn chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß
10,15	0,4	Mit der intravenösen Injektion von 1,5 prozentiger Gelatinelösung ins Ohr begonnen, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
10,30	0,6	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß
10,45	0,3	" " " " "
11,00	0,3	Trüb, chromgelb, alkalisch, kein Eiweiß, Gelatineinjektion eingestellt und mit der Injektion von 1/2 mol. (2,9 prozentigem) NaCl begonnen
11,15	5,0	Blutig, alkalisch, mit langen, grobkörnigen Zylindern angefüllt, Eiweiß vorhanden
11,30	76,0	Harn blaßrot, schwach alkalisch, Spur von Eiweiß, keine Zylinder (Hämoglobinurie)
11,45	6,9	Harn blaßrot, schwach alkalisch, Spur von Eiweiß, keine Zylinder (Hämoglobinurie), Tier atmet schnell
12,00	4,3	Hämoglobinurie
12,15		Losgebunden, kurz atmend, Kopf hochhaltend,
2,45		Das Tier stirbt

Autopsie: In Peritoneal- und Pleuralhöhle findet sich etwas blutige Flüssigkeit, die keine roten Blutkörperchen enthält.

Versuch 17.

Männliches gelbes Kaninchen. Gewicht 2083 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 104,15 ccm 2,5prozentige Gelatine in 1/8 mol. NaCl wurden intravenös injiziert. Es wurde berechnet, daß diese Menge dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres entspricht. Darauf folgt die Injektion von 104,15 ccm 1/2 mol. (2,9prozentigem) NaCl in die Ohrvene.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
10,50	2,3	Aufgebunden, katheterisiert. Harn dunkel, bernsteingelb, alkalisch, kein Eiweiß
11,00		Beginn der intravenösen Injektion von 2,5prozentiger Gelatine in 1/8 mol. NaCl ins Ohr, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
11,15	1,5	Dunkel bernsteingelb, alkalisch, kein Eiweiß
11,30	0,8	Dunkel bernsteingelb, alkalisch, sehr schwache Spur von Eiweiß
11,45	0,4	Dunkel bernsteingelb, alkalisch, sehr schwache Spur von Eiweiß
11,50		Injektion eingestellt
12,00	3,0	Klarer, alkalisch, schwache Spur von Eiweiß, keine Zylinder, kein Blut
		Beginn der Injektion von 1/2 mol. (2,9prozentigem) NaCl mit der gleichen Geschwindigkeit
12,15	44,0	Wasserklar, schwach alkalisch, kein Eiweiß
12,30	72,0	„ „ „ „ „ Injektion der NaCl-Lösung eingestellt
1,00	56,5	Wasserklar, schwach alkalisch, kein Eiweiß

Tier freigelassen, vollkommen wohl.
Nächster Vormittag: Tier wohl.
Gesamtmenge des seit Beginn der Injektionen sezernierten Harns: 257,2 ccm.

Versuch 18.

Belgischer Hase, Männchen. Gewicht 2098 g. Futter: Heu, Hafer, Korn und grünes Gemüse. 104,9 g folgender Lösung wurden intravenös injiziert: Kasein 8 g, NaCl 1,4 g, $^1/_{30}$ n NaOH 200 ccm. Die Menge der injizierten Lösung entspricht dem gesamten Blutvolumen des Versuchstieres. Darauf folgt die intravenöse Injektion von 104,9 ccm $^1/_2$ mol. (2,9 prozentigem) NaCl.

Zeit	Harn in ccm	Bemerkungen
2,15	0,4	Tier aufgebunden und katheterisiert. Harn bernsteingelb, sauer, kein Eiweiß. Beginn der intravenösen Injektion der Kasein-Salzmischung ins Ohr, und zwar 10 ccm alle 5 Minuten
2,30		
2,45	0,2	Sauer, kein Eiweiß
3,00	0,2	Bernsteingelb, sauer, Eiweiß. Bei Hinzufügung von Essigsäure weißer Niederschlag, der im Ueberschuß von Essigsäure wieder löslich ist. Wird der Niederschlag abfiltriert, so gibt das Filtrat keine Eiweißreaktion bei Hinzufügung von starker Salpetersäure. Der Niederschlag mit Essigsäure verschwindet beim Erhitzen, erscheint wieder beim Abkühlen. Keine Zylinder, keine roten Blutkörperchen
3,05		Injektion beendet
3,15	1 Tropfen	Beginn der Injektion von $^1/_2$ mol. (2,9 prozentigem) NaCl mit der gleichen Geschwindigkeit
3,30	36,0	Zuletzt wasserklar, schwach sauer. Eiweißreaktionen wie um 3,00
3,45	60,0	Wasserklar, neutral. Eiweißreaktionen wie früher
4,00	35,0	Wasserklar, neutral. Eiweißreaktionen wie früher
4,15	4,4	Wasserklar, neutral. Eiweißreaktionen wie früher
4,30	0,2	Wasserklar, neutral. Eiweißreaktionen wie früher
5,00		Tier freigelassen, in den Käfig zurückgebracht
5,30		Das Tier stirbt

III.

Für jene, die nicht geneigt sind, die Lehre anzunehmen, daß das lebende Tier einfach eine Reihe kolloider, mit Wasser gesättigter Phasen darstellt und daß die Sekretion (hauptsächlich) dadurch ermöglicht wird, daß ein Teil dieses Wassers frei wird (etwa durch Erhöhung der Salzkonzentration im Protoplasma des Tieres) oder daß „freies" Wasser von außen zugeführt wird, mögen unsere Versuche, in denen wir daraus, ob Harn sezerniert wird oder nicht, schließen, ob eine injizierte Flüssigkeit in den Blutgefäßen geblieben ist oder nicht, nicht völlig überzeugend sein. Wir müssen ihren Einwänden entgegentreten.

Die bloße Beobachtung der Versuchstiere während der Injektion einer kolloiden Lösung oder einer Salzlösung deutet darauf hin, daß die Flüssigkeit im ersten Fall in den Blutgefäßen zurückbehalten wird, im zweiten dagegen nicht. Prüfen wir die oberflächlich gelegenen Blutgefäße (Venen und Arterien der Haut und der Ohren, die Karotiden und Femorales), so bemerken wir, daß sie bei Injektion einer kolloiden Lösung allmählich voller werden und so bleiben. In dem Maße, als die Blutgefäße stärker angefüllt werden, verringert sich die Amplitude der Pulsschläge, und auch diese Wirkung hält an. Selbst bei Injektion einer nichtgiftigen Flüssigkeit wie Blutserum, wird schon nach kurzer Zeit die Atmung des Tieres gestört, und wenn wir dann die Injektion fortsetzen, stirbt das Tier infolge der bloßen Ueberfüllung seiner Blutgefäße und der sich daraus ergebenden mechanischen Störungen der Blutzirkulation.

Die intravenöse Injektion einer Salzlösung wird nicht von den gleichen Folgen begleitet. Hier ist die Anfüllung der Blutgefäße nicht so deutlich und die Wirkung keine dauernde. Die Atmung wird nicht gestört, und wenn wir früher durch Ueberfüllung der Blutgefäße mit einer kolloiden Lösung Atemnot hervorgerufen haben, so bessert sich diese durch Injektion einer starken Salzlösung. Wenn wir ferner eine (voraussichtlich) tötliche Hämorrhagie hervorgerufen und dann das Tier durch Injektion von Serum gerettet haben, so können wir es in der Folge durch Injektion einer starken Salzlösung töten (durch welche das Blutvolumen in den Blutgefäßen wieder herabgesetzt wird wie in Versuch 15).

Daß nur die kolloide Lösung in den Blutgefäßen bleibt, geht auch aus der Autopsie des Versuchstieres hervor. Wurde einem Tier eine Salzlösung (besonders wenn sie stark war) injiziert, so ist das Herz normal mit Blut angefüllt oder sogar zu wenig gefüllt, ebenso wie alle größeren Blutgefäße. Werden Organe, wie Leber und Niere, durchgeschnitten, dann bluten sie ein wenig oder bleiben ganz trocken. War jedoch eine kolloide Lösung injiziert worden, dann sind das Herz und die großen Blutgefäße mit Blut angefüllt, und wenn man eines der parenchymatösen Organe durchschneidet, tritt viel Blut aus.

Daß die kolloide Lösung in den Blutgefäßen bleibt, wissen wir auch noch aus anderen Tatsachen. Sie kann einfach nicht heraus. Ihr Austritt aus den Blutgefäßen (einem geschlossenen Röhrensystem) gleicht vollkommen dem Verschwinden solcher Flüssigkeiten aus dem geschlossenen Sack, wie er durch die serösen Höhlen oder den Gastro-Intestinaltrakt dargestellt wird. Wasser, das an ein Kolloid (Blut, Lymphe, Gelatinelösung, Agar-Agar, natives Eiweiß) gebunden, in die Peritonealhöhle injiziert wird, kann nur dann absorbiert werden, wenn es von dem Kolloid zuvor getrennt wurde, oder wenn das Kolloid entfernt (verdaut) worden ist. Dasselbe gilt für die Absorption von Wasser aus diesen Lösungen, wenn es in einen anderen serösen Sack oder in das Darmlumen eingeführt wird[1]).

Schließlich — und für viele Physiologen und Kliniker vielleicht auch am überzeugendsten — geht aus direkten Messungen des Blutdrucks hervor, daß Salzlösungen nicht in den Blutgefäßen bleiben, während Wasser in Verbindung mit einem hydrophilen Kolloid darin zurückbehalten wird. Bekanntlich ist die Erhöhung des Blutdrucks nach Injektion einer 0,9prozentigen NaCl-Lösung in ein nicht anästhetisiertes Kaninchen nur temporär — nach wenigen Minuten bis zu einer halben Stunde ist der Blutdruck wieder zu seiner normalen Höhe gesunken. Zugleich beobachten wir eine erhöhte Harnabgabe. Wird jedoch dieselbe Menge (sagen wir das Aequivalent des berechneten Blutvolumens des Versuchstieres) in Form von Blutserum oder Gelatinelösung injiziert, dann bleibt der erhöhte Blutdruck (der von 10 bis auf 25 mm Quecksilber steigt) stundenlang bestehen. Und in diesem Falle ist keine Erhöhung der Harnabgabe zu bemerken. Besonders deutlich werden diese Befunde, wenn wir zuerst durch Hämorrhagie einen besonders niedrigen Blutdruck im Tier hervorrufen.

[1]) M. H. Fischer, Kolloidchem. Beih. 2, 304 (1911).

Während Salzlösungen nur eine zeitweilige Erhöhung des Blutdrucks (und damit eine allgemeine Besserung der Folgeerscheinungen von Hämorrhagie) bewirken, erhalten wir eine bleibende Erhöhung, wenn wir z. B. Blutserum injizieren.

IV.

Die vorangehenden Versuche wurden gemacht, um eine klarere Anschauung der Prinzipien zu geben, die uns bei Bekämpfung der verschiedenen krankhaften Zustände, die mit einem abnorm niedrigen Blutdruck verbunden sind, leiten müssen. Ein niedriger Blutdruck kann durch verschiedene Ursachen hervorgerufen werden — ist er besonders niedrig, so wird er für das Versuchstier wie für den Menschen tötlich. Warum bei einem gegebenen Zustand der Blutdruck niedrig ist, dafür wurden von verschiedenen Autoren recht verschiedene Ursachen angenommen. Was aber die Therapie betrifft, so stimmen alle Autoren darin überein, daß die Erhaltung des Lebens in einem solchen Falle nur dann möglich ist, wenn es gelingt, den Blutdruck zu steigern und so lange auf der Höhe zu halten, bis der Patient den Zustand, der den niedrigen Blutdruck hervorgerufen hatte, überwunden hat.

Ein niedriger Blutdruck kann durch eine der folgenden Ursachen oder deren Kombination hervorgerufen werden: 1. Abnahme an Kraft oder Zahl der Herzschläge; 2. Volumsverminderung des zirkulierenden Blutes; 3. Erhöhung der Kapazität der Blutgefäße. Oder, mit klinischen Ausdrücken erläutert: ein niedriger Blutdruck kann hervorgerufen werden durch Schwächung des Herzmuskels (Myokarditis); durch Hämorrhagie oder den Verlust der wässerigen Bestandteile des zirkulierenden Blutes (Oligämie); durch Gefäßdilatation, die ihren Grund entweder im Elastizitätsverlust der Blutgefäßwände selbst, oder in der Schwächung des nervösen (sog. vasomotorischen Erschöpfung) oder chemischen Mechanismus (Verlust der Wirkung der Nebennierenhormone) haben kann, von denen die Aufrechterhaltung der Elastizität ganz oder teilweise abhängt. Die Meinungsunterschiede verschiedener Autoren beziehen sich nur auf die Wichtigkeit, die einem von diesen Faktoren oder allen für den niedrigen Blutdruck in irgendeinem Fall beigemessen wird.

Wir wollen in dieser Arbeit nicht auf die Bedeutung eingehen, die Herzfehler für einen pathologisch niedrigen Blutdruck haben, sondern bloß die Prinzipien feststellen, die für unsere therapeutischen Methoden, einen niedrigen Blutdruck durch intravenöse Einführung von Flüssigkeit wieder auf normale Höhe zu bringen, in Betracht kommen.

Die einfachsten Bedingungen herrschen in den gewöhnlichen Fällen von schwerer Hämorrhagie. Wir haben gehört, warum die Injektion „physiologischer" Salzlösungen in einem solchen Fall keinen Erfolg haben kann. Es ist klar, daß nur bei Injektion einer geeigneten kolloiden Lösung zu erwarten ist, daß sie in den Blutgefäßen bleibt und daß die so erreichte Erhöhung des Blutdruckes längere Zeit andauern wird. Was für eine kolloide Lösung werden wir aber am besten verwenden?

Nach allem Gesagten ist es selbstverständlich, daß die beste Transfusionsflüssigkeit das ganze Blut sein muß. Aber durch die offenbaren Schwierigkeiten und Gefahren, die eine Bluttransfusion von Mensch zu Mensch mit sich bringt, wird ihre Verwendbarkeit begrenzt. Dann käme für eine Transfusion wohl zunächst diejenige Flüssigkeit in Betracht, die dem Blut am nächsten steht, nämlich Blutserum. Menschliches Blutserum ist jedoch schwer zu erhalten. Die einzige Möglichkeit, aus dem menschlichen Körper eine kolloide Lösung zu erhalten, die in den Blutgefäßen bleibt, besteht in der Verwendung von Hydrozelenflüssigkeit und der Aszitesflüssigkeit bei Herzleiden. Diese Flüssigkeiten können, wenn sich die Gelegenheit dazu bietet, in sterile Behälter abgezogen werden, und das Serum wird von dem Fibringerinnsel durch dieselben Methoden getrennt, die bei Gewinnung von Pferdeserum in Anwendung kommen. Auch die Verwendung des Serums aus menschlicher Milch muß hier erwähnt werden. Natürlich sind mit der Verwendung irgendeines dieser menschlichen Stoffe gewisse Gefahren verbunden, aber darauf ist nicht allzuviel Gewicht zu legen, da gegenwärtig eine Transfusion nur in ganz verzweifelten Fällen angewendet wird.

Vollkommen ideal wäre es natürlich, wenn wir eine reine kolloide Lösung für die intravenöse Injektion aus anderen als aus einer menschlichen Quelle gewinnen könnten. Die Anzahl der verwendbaren Stoffe ist sehr gering, und die Anwendung immer mit einiger Gefahr verbunden. Nahezu das einzige benutzbare Blutderivat ist Pferdeserum. Die Gefahren, die mit der intravenösen Injektion größerer Mengen

verbunden sind, erscheinen gering. im Vergleich mit der Sicherheit des Todes in Fällen, wo man schon zu einer solchen Transfusionsflüssigkeit greift.

Künstlich bereitete kolloide Lösungen liefern meistens entmutigende Resultate. Am meisten verspricht noch eine 1 oder 1,5 prozentige Gelatinelösung, der 0,85 Proz. NaCl beigefügt worden sind. Die Schwierigkeit bei dieser Lösung besteht darin, daß sie durch Hitze nicht genügend sterilisiert werden kann, um alle Sporen (Tetanus) zu töten, weil dann die Gelatine hydrolysiert und so jene eigentlichen kolloiden Eigenschaften verliert, wegen derer wir sie verwenden. Trotzdem kann bei Mangel eines geeigneteren Injektionsstoffes in verzweifelten Fällen auch Gelatine versucht werden.

Wir haben versucht, kolloide Injektionsmischungen aus Kasein zu bereiten, doch ohne befriedigendes Resultat.

Es dürfte nicht klug sein, außerhalb des Gebietes der Proteine nach einem Kolloid zur Bereitung einer Injektionsmischung zu suchen. A. Heffter und M. Albanese[1]) haben Gummiarabikum verwendet, C. C. Guthrie[2]) verwendete Stärke und Fenton B. Turck[3]) Agar-Agar zur Bereitung von Transfusionsmischungen für die Anwendung bei Laboratoriumstieren. C. C. Guthrie scheint nur schlechte Resultate erzielt zu haben, während Turck schwache Injektionen an Hunden ohne nachteilige Wirkung machte. Uns scheinen diese Stoffe beim Menschen nicht anwendbar zu sein.

Wir haben bis jetzt die Anwendung von Transfusionsgemischen zur Hebung des Blutdrucks nur für solche Fälle diskutiert, wo dieser niedere Blutdruck die Folge einer schweren Hämorrhagie war; mit anderen Worten, für Bedingungen, wo der niedrige Blutdruck die Folge einer direkten Volumsverminderung des zirkulierenden Blutes war. Aber wir begegnen einem gefährlich niederen Blutdruck auch unter Umständen, wo die Volumsverminderung des zirkulierenden Blutes nicht auf direkte, sondern auf indirekte Weise hervorgerufen wurde. Eine derartige Volumsverminderung des zirkulierenden Blutes spielt eine große Rolle bei dem niederen Blutdruck, wie er bei den verschiedenen Arten von „Choks“ beobachtet wird, so z. B. bei einem Chok, der nach Verwundung oder einem chirurgischen Eingriff auftritt (traumatischer oder postoperativer Chok), nach akuten oder

[1]) A. Heffter u. M. Albanese, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **32**, 311 (1893).
[2]) C. C. Guthrie, Arch. Int. med. **5**, 232 (1910).
[3]) Fenton B. Turck, Persönliche Mitteilung.



chronischen Vergiftungen (toxämischer Chok bei Infektionskrankheiten) usw. Unter all diesen Umständen ist niedriger Blutdruck ein hervorragendes Zeichen. In diesen Fällen genügt es aber nicht, das Gefäßsystem mit mehr Flüssigkeit anzufüllen, selbst wenn eine geeignete kolloide Lösung injiziert würde. Um die Gründe dafür klar zu machen, müssen wir kurz auf unsere modernen Theorien über Natur und Ursache des Choks eingehen.

Wir finden, daß die am meisten entsprechende und korrekteste Ansicht über den Chok von Yandell Henderson[1]) ausgesprochen wird. Dieser nimmt an, daß die Volumsverminderung des zirkulierenden Blutes, welche die Hauptursache für den fatalen Ausgang eines Choks bildet, dadurch zustandekommt, daß die wässerigen Bestandteile des Blutes von den Geweben aufgesaugt werden. Die Gewebe sind im Falle eines Choks dazu befähigt, weil sie durch eine Reihe vorhergegangener Aenderungen, die Atmungs- und Zirkulationsstörungen hervorgerufen haben, in einen Zustand des Sauerstoffmangels geraten sind, der eine abnorme Produktion und Anhäufung von Säuren in den Geweben zur Folge hat, wodurch die Kapazität der Gewebe, Wasser zu imbibieren, erhöht wird[2]). Die Gewebe saugen also die wässerigen Bestandteile des zirkulierenden Blutes auf (weil die angesäuerten Gewebekolloide eine stärkere Affinität zu Wasser haben, als die Blutkolloide), und so nimmt das Volumen des zirkulierenden Blutes ab — und führt so eventuell bis zu einem kritischen Punkt. Yandell Henderson glaubt, daß, wenn dieser Punkt einmal erreicht ist, der Ausgang immer tötlich ist.

In diesem Stadium ist der Zustand des Patienten wohl schwer, muß aber unserer Ansicht nach nicht unbedingt tötlich sein. Es genügt jedoch in einem solchen Falle nicht, den niedrigen Blutdruck durch Injektion „physiologischer“ Salzlösungen oder sogar kolloider Lösungen zu bekämpfen (selbst die letzteren werden zum Teil ihres Wassers beraubt, ebenso wie das gewöhnliche Blut). Obwohl kolloide Lösungen immerhin besser wirken als bloße Salzlösungen, ist es doch in allen diesen Fällen nötig, der Tendenz der Gewebe, Wasser aus dem Blut aufzusaugen, entgegenzutreten. Das ist einfach genug. Wir

---

[1]) Yandell Henderson, Am. Journ. Physiol. **27**, 167 (1910), wo auch Hinweise auf frühere Arbeiten zu finden sind.

[2]) Martin H. Fischer, Das Oedem; deutsch von Karl Schorr und Wolfgang Ostwald (Dresden 1910). Die Nephritis; deutsch von Hans Handovsky und Wolfgang Ostwald (Dresden 1911).

müssen nur die Säuren, die in den Geweben in abnormer Menge produziert oder akkumuliert wurden, neutralisieren und ihre Wirkung — das Schwellen der Gewebskolloide — verringern. Das erste erreichen wir, indem wir dem Patienten Alkali geben, das zweite, indem wir Salz geben. Beides läßt sich leicht ausführen, indem wir hypertonisches Natriumchlorid, dem etwas Natriumkarbonat zugefügt wurde, entweder intravenös injizieren oder durch das Rektum einführen[1]). Eine nach folgender Formel bereitete Lösung wirkt befriedigend.

Natriumchlorid . . .	28,0 g
Natriumkarbonat (krist.)	20,0 g
Destilliertes Wasser .	2000,0 ccm

Es ist angezeigt, die halbe bis die ganze Menge bei einem Erwachsenen auf einmal intravenös zu injizieren, indem man die Lösung im Laufe einer Stunde sehr langsam und geregelt einfließen läßt. Durch diese Prozedur werden die Gewebe verhindert, Wasser aus dem Blut aufzusaugen, tatsächlich geben sie sogar Wasser ab, welches ins Blut gelangt und so für die Sekretion verwendbar wird. Die Sekretionen, die während des Choks gefallen sind oder ganz aufgehört haben, können also wieder zunehmen oder frisch beginnen. Auch der Blutdruck steigt zeitweilig, kann aber nicht auf der Höhe bleiben, weil aus den Gründen, die wir früher erörtert haben, das injizierte oder von den Geweben abgegebene Wasser nicht in den Blutgefäßen bleiben kann. So kann die hypertonische Salzlösung mit ihrem Natriumkarbonat nur eine oder zwei Stunden lang wirken. Wenn es uns aber auf diese Weise gelungen ist, die Tendenz der Gewebe, Wasser aus dem Blut

[1]) Bei Bereitung dieser hypertonischen Natriumchlorid-Natiumkarbonatmischungen, sei es bei Choks, bei Nephritis, Oedem oder wo immer, ist es gut, folgende einfache Hinweise zu beachten. Es ist besser, kristallisiertes Natriumkarbonat zu verwenden, als das gewöhnlichere „trockene" Salz, weil das letztere leicht verunreinigt sein kann. Ist nur das „trockene" Salz erhältlich, so sind von diesem 3,7 g statt 10,0 g des kristallisierten zu verwenden. Eine Karbonatlösung soll in kaltem Wasser bereitet und nur vor der Injektion auf Körpertemperatur oder etwas darüber erwärmt werden. Wird zu einer intravenösen Injektion eine sterile Lösung gebraucht, so soll das Natriumkarbonat in möglichst wenig destilliertem Wasser, das sich in einem sterilen graduierten Gefäß befindet, gelöst werden. (Man wird gut tun, eine Lösung bereitzuhalten.) Das Natriumchlorid wird dann in etwas weniger als der gewünschten Menge destillierten Wassers gelöst und diese Salzlösung in einem Autoklaven oder durch Kochen sterilisiert. Nach dem Abkühlen (wenn Eile ist, auf Eis) wird die starke Natriumkarbonatlösung hinzugefügt.



zu absorbieren, zu hemmen, so können wir jetzt wohl eine unserer kolloiden Lösungen injizieren, denn es ist jetzt eher anzunehmen, daß sie in den Blutgefäßen zurückbehalten wird (und so den Blutdruck erhöht).

Zu einer detaillierteren Besprechung von klinischen und experimentalen Fällen von Choks, bei denen unsere hier erörterten Grundsätze zur Anwendung gelangten, werden wir zurückkommen, sobald eine Störung, die uns jetzt zur Unterbrechung dieser Arbeit zwingt, vorüber ist.

Ueber den Quellungsdruck.

Von E. Posnjak (Moskau).

(Eingegangen 21. Juni 1912)

Einleitung.

Die Fähigkeit vieler fester Stoffe, bei Berührung mit gewissen Flüssigkeiten oder deren Dämpfen diese unter Volumvergrößerung stetig in sich aufzunehmen, bezeichnet man allgemein als den Vorgang der Quellung. Die Stoffe, die diese Fähigkeit zeigen, gehören, soweit es nicht pflanzliche oder tierische Gewebe sind, meist zu den Kolloiden, und diese Fähigkeit selbst wird gewöhnlich einem besonderen Bau dieser Stoffe zugeschrieben.

Bei der Flüssigkeitsaufnahme treten bei den quellungsfähigen Stoffen große Verschiedenheiten auf. So zeigen die verschiedenen Stoffe nur in ganz bestimmten Flüssigkeiten die Fähigkeit zu quellen. Es quillt z. B. Gelatine, Agar, Stärke u. a. in Wasser, nicht aber in Benzol oder Chloroform, während Kautschuk gerade in den letzteren quillt und praktisch gar nicht in Wasser. Auch zeigt ein fester Körper, der in verschiedenen Flüssigkeiten quellbar ist, diesen Flüssigkeiten gegenüber eine ganz verschiedene Quellungsfähigkeit, indem er von einer Flüssigkeit viel, von der anderen aber bedeutend weniger aufzunehmen vermag. Die Aufnahmefähigkeit ist ferner von Druck und Temperatur abhängig. Die meisten quellbaren Stoffe zeigen bei normalen Bedingungen nur eine begrenzte Quellungsfähigkeit. Sie erreichen, wie man sagt, ein Quellungsmaximum. Doch gibt es auch Stoffe, die anscheinend unbegrenzt quellbar sind und dabei in eine kolloide Lösung übergehen, wie z. B. Gummiarabikum. Aber auch die bei normalen Bedingungen begrenzt quellbaren Stoffe können durch Erhöhung der Temperatur oder Verminderung des Druckes gezwungen werden, mehr Flüssigkeit aufzunehmen und gehen dabei ebenfalls in eine kolloide Lösung über. Jedem ist bekannt, daß Gelatine durch bloßes Erwärmen in Lösung gebracht werden kann.

Die Quellung ist ein reversibler Vorgang. Es kann nämlich der gequollene Körper gezwungen werden, die von ihm aufgenommene Flüssigkeitsmenge wieder abzugeben. Diesen der Quellung entgegengesetzten Vorgang bezeichnet man als Entquellung oder Schrumpfung. Sie tritt ein, wenn man die aufgenommene Flüssigkeit zum Verdampfen bringt oder durch Ausüben eines Druckes sie aus dem gequollenen Körper auspreßt. Auch in dieser Hinsicht sind die Verschiedenheiten bei verschiedenen quellbaren Stoffen groß. So kann z. B. Quellung und Entquellung bei allen Stoffen nicht beliebig oft wiederholt werden. Es gibt nämlich neben den reversibel auch einige irreversibel quellende Stoffe. Wir wollen aber von den letzteren vorläufig absehen. Vermutlich treten bei den letzteren andere nicht umkehrbare Vorgänge sekundär hinzu.

Der Vorgang der Quellung äußert sich außer in der Volumvergrößerung noch durch verschiedene andere Erscheinungen. Die Flüssigkeitsaufnahme selbst geschieht unter teilweiser Volumkontraktion, d. h. die Summe der Volumina des festen Stoffes und der Flüssigkeit ist größer als das Volum des gequollenen Körpers. Doch ist diese Kontraktion meist nur gering. Außerdem tritt bei der Quellung eine Wärmeentwickelung auf, die sog. Quellungswärme, die eng mit der dabei auftretenden Volumkontraktion zusammenhängt. Endlich besitzt der quellende Körper die Fähigkeit, falls der Vergrößerung seines Volums Hindernisse entgegenwirken, Druckwirkungen auf dieselben auszuüben. Diese sind vom quellenden festen Körper, von der Natur der Flüssigkeit und auch von der bereits aufgenommenen Flüssigkeitsmenge abhängig. Man kann hierbei einen Quellungsdruck als wirksame Größe definieren. Auch andere Erscheinungen treten bei der Quellung auf. So ändert sich z. B. beim Quellen das Brechungsvermögen, die elektrische Leitfähigkeit usw. Doch soll hier darauf nicht weiter eingegangen werden.

All diese Erscheinungen sind für den Quellungsvorgang charakteristisch und bilden den Ausdruck für den Zustand des quellenden Körpers. Sie können deshalb zu der Erkenntnis dieses Vorganges dienen, und es ist nur nötig, die bequemsten Methoden dazu ausfindig zu machen. Leider sind gerade die experimentellen Schwierigkeiten, die hier auftreten, sehr groß, und so ist man bis jetzt, trotz der vielen Arbeiten auf diesem Gebiete, nicht zu einer genaueren Kenntnis des Quellungsvorganges gelangt. Die Erörterung aller dieser Arbeiten braucht hier nicht vorgenommen zu werden. Man findet Näheres

darüber in den Lehrbüchern von H. Freundlich[1]) und Wo. Ostwald[2]), auf die hier hingewiesen sei; auch die einzelnen Literaturangaben sind dort mitgeteilt. Hier sollen kurz nur zwei Methoden erwähnt werden, die zur Charakterisierung der Quellung gebraucht wurden.

Da die Quellung in einer Aufnahme von Flüssigkeit besteht und die übrigen dabei auftretenden Erscheinungen nur durch diese Aufnahme bedingt sind, so lag es am nächsten, die Aufnahmefähigkeit eines festen Körpers für die betreffende Flüssigkeit zu bestimmen. Darauf gründen sich auch die nachfolgenden beiden Methoden. Die eine ist von F. Hofmeister[3]) angegeben worden, und da sie recht einfach ist, ist sie fast ausschließlich später auch von andern gebraucht worden. Man verfährt danach folgendermaßen: der zu quellende Körper wird in die betreffende Flüssigkeit gebracht, und es wird in bestimmten Zeitabschnitten, durch Wägung, die aufgenommene Flüssigkeitsmenge bestimmt. Der Körper muß dabei natürlich vor der Wägung sorgfältig von der an seiner Oberfläche haftenden Flüssigkeit befreit werden. Man erhält aber auf diese Weise nur Geschwindigkeitsmessungen. Das Quellungsmaximum konnte so nie mit Sicherheit bestimmt werden. Der Grund ist der, daß die Quellung in den letzten Stadien, also nahe am Quellungsmaximum, äußerst langsam vor sich geht. Die Methode ist nicht genau genug, um diese kleinen Aenderungen feststellen zu können. Außerdem wird es auch wohl schwierig sein, so stark gequollene Körper auf diese Weise zu handhaben, da sie ja dann schon meist eine weiche Masse darstellen. Es läßt sich zwar aus diesen Geschwindigkeitsmessungen, durch Extrapolation, das Quellungsmaximum berechnen; doch ist das durchaus nicht sicher und führt leicht zu falschen Schlüssen. Was die Bestimmung der Quellungsgeschwindigkeit betrifft, so ist von vornherein durchaus nicht anzunehmen, daß sie eine für die Quellungsgröße selbst charakteristische Größe ist. Vielmehr scheint eine solche gerade das Quellungsmaximum zu sein. Da letzteres nach dieser Methode nicht mit Sicherheit festzustellen ist, so scheint es auch nicht wunderlich, daß man auf diesem Wege zu keinen endgültigen Ergebnissen betreffend des Quellungsvorganges gekommen ist.

---

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909).

[2]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden, 1. Aufl. 1909, 2. Aufl. 1911, 3. Aufl. 1912).

[3]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **27**, 395 (1890).

Die andere Methode ist schon bedeutend früher vom Botaniker J. Reinke[1]) ausgearbeitet worden. Sie gründete sich darauf, daß ein quellender Körper durch Flüssigkeitsaufnahme sein Volum vergrößert und daß, falls dieser Volumzunahme ein Hindernis entgegenwirkt, er ein gewisses Quantum Arbeit zu leisten imstande ist. Unter geeigneten Versuchsbedingungen kann man einen Gleichgewichtszustand erreichen, bei dem ein bestimmter Ueberdruck dem Bestreben des quellbaren Stoffes, mehr Flüssigkeit aufzunehmen, gerade die Wage hält. J. Reinke bestimmte mittels eines besonderen, von ihm konstruierten Apparates die Volumzunahme, die eintritt, wenn ein quellender Körper unter einem bestimmten Ueberdruck quillt; der Quellungsdruck, der diesem Ueberdruck das Gleichgewicht hält, kann als Maß der Quellungsfähigkeit eines festen Körpers in dieser Flüssigkeit dienen. Diese Methode ist aber nur von J. Reinke selbst benutzt worden zur Bestimmung der Quellung einiger Meeresalgen (Laminaria). Der Grund dafür ist wohl der, daß diese im Prinzip so einfache Methode eines schwer zu be- beschaffenden und experimentell schwierig zu handhabenden Apparates bedurfte. Der Apparat — Oedometer genannt — war folgendermaßen eingerichtet: in einem fest montierten, massiven Metallzylinder war eine mehrere Zentimeter lange Bohrung vorhanden, in der sich ein gut passender Metallstempel bewegte. Der Zylinder hatte außerdem noch eine seitliche Bohrung, die sich in der Mitte mit der ersteren kreuzte. In diese Bohrung paßte ein verschraubbares Verschlußstück. Dasselbe enthielt eine kreisrunde Höhlung, welche, falls das Verschlußstück fest eingeschraubt, den Abschluß der senkrechten gleich großen Bohrung bildete und die quellbare Substanz zu enthalten bestimmt war. Der Stempel, der sich in der senkrechten Bohrung befand, enthielt eine Anzahl feiner Löcher, und durch diese konnte die Flüssigkeit zu dem unter dem Stempel befindlichen Körper gelangen. Oben trug der Stempel eine Platte, auf die Gewichte gelegt werden konnten und die durch eine Hebelvorrichtung mit einer Skala verbunden war. Die Skala war zuvor geeicht und gab die durch die Volumvergrößerung des quellenden Körpers hervorgerufene Hebung des Stempels an.

Die Versuche wurden dann so angestellt, daß ein in die Höhlung genau passendes Scheibchen Laminaria (Meeresalgen) unter den Stempel eingelegt wurde. Darauf legte man auf die obere Platte das schwerste zur Belastung dienende Gewicht, und dann wurde Wasser auf die äußere Seite des Stempels aufgegossen. Das Wasser drang nun durch

---

[1]) Hanstein's botan. Abhandl. 4, 1 (1879).

die Löcher des Stempels, und das Laminariascheibchen fing an zu quellen, wobei es einen Druck auf den Stempel ausübte und diesen hob. Das ging nun so lange vor sich, bis der Druck, den der quellende Körper auf den Stempel von unten ausübte, durch den Druck des auf dem Stempel lastenden Gewichtes, der ja entgegengesetzt gerichtet war, gerade kompensiert wurde. Es trat so ein Gleichgewichtszustand ein, und man bestimmte somit zwei Größen: die aufgenommene Menge Flüssigkeit und den wirksamen Ueberdruck. Darauf wurde ein kleineres Gewicht auf die Platte gelegt und der Gleichgewichtszustand abgewartet usw. Durch graphische Zusammenstellung der auf diese Weise ermittelten Werte, erhielt J. Reinke eine Kurve, die die äußere Arbeitsleistung der Laminaria bei dem Ueberdruck in Abhängigkeit von der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge angab. Es erwies sich dabei, daß durch Aufnahme von Flüssigkeit die Fähigkeit, äußere Arbeit zu leisten, stetig abnahm. J. Reinke hat nun diese Werte der Aenderung der Elastizität, die er ebenfalls an Laminaria untersuchte, verglichen, wobei sich ein gewisser Parallelismus herausstellte. Was die Quellung selbst betrifft, so konnte J. Reinke keine Schlüsse daraus ziehen. Er hatte ja auch keine weiteren Stoffe, deren Quellungsfähigkeit er mit diesen vergleichen konnte, untersucht. Es schien aber gerade aussichtsvoll, solche Versuche an nicht organisierten, möglichst gleichförmigen Stoffen weiterzuführen.

Experimenteller Teil.

I. Methode.

Auf Anregung von Herrn Prof. H. Freundlich wurden mit einem Apparat, der fast vollkommen nach der Beschreibung von J. Reinke vom Institutsmechaniker gebaut war, ähnliche Versuche angestellt. Als quellbarer Stoff wurde Kautschuk gewählt, der ja, wie bekannt, in einer ganzen Reihe von Flüssigkeiten quellungsfähig ist. Es zeigte sich aber gleich bei den Vorversuchen, daß dieser Apparat zu den vorgenommenen Versuchen nicht geeignet war. Der Kautschuk wurde beim Aufquellen stets zu weich und das bewirkte, daß er dann durch den Stempel und an ihm vorbei hindurchgepreßt wurde, so daß keine Messungen auf diese Weise zustande kommen konnten. Es lag durchaus nicht daran, daß der Stempel nicht genügend dicht sich in der Bohrung bewegte; ein dichterer Abschluß durch den Stempel würde schon eine große Reibung hervorrufen und auf diese Weise

dann die Messungen stark beeinträchtigen. Der Grund lag, wie gesagt, lediglich darin, daß der Kautschuk beim starken Aufquellen sich in eine halbflüssige Masse verwandelte. Es wäre vielleicht noch möglich gewesen, bei hohen Drucken den Kautschuk mit diesem Apparat zu untersuchen, da er ja dann nicht soviel Flüssigkeit aufgenommen hätte und also fester gewesen wäre, doch schien es gerade von Interesse, die Quellung auch in den höheren Quellungsstadien zu untersuchen. Es mußte deshalb nach einer anderen Ausführungsmethode gesucht werden. Das Prinzip der Methode selbst sollte möglichst erhalten bleiben. Dazu konnten dann aber nur halbdurchlässige Wände in Betracht kommen, die bloß die Flüssigkeit nicht aber den gequollenen Körper hindurchließen. Den Gedanken, halbdurchlässige Wände zur Untersuchung der Quellung zu gebrauchen, hatte schon P. v. Schröder[1]). In einer Anmerkung am Schlusse seiner Arbeit „Ueber Erstarrungs- und Quellungserscheinungen an Gelatine" sagt P. v. Schröder, er hätte Versuche angestellt, bei denen er Tonzellen als halbdurchlässige Membranen verwendete, die innen das Gelatinegel enthielten, mit einem Manometer verbunden waren und außen in Wasser tauchten. Er konnte aber damit zu keinen Ergebnissen gelangen, da die Tonzellen beim Quellen gesprengt wurden.

Es wurde trotzdem wieder versucht, Tonzellen zu gebrauchen, und es gelang tatsächlich, auf diesem Wege schließlich eine brauchbare Methode zur Untersuchung der Quellung auszuarbeiten. Sie weicht von der von P. v. Schröder benutzten ab und ist im Prinzip identisch mit der von J. Reinke verwendeten Methode.

Der zu den Versuchen dienende Apparat bestand aus folgenden Teilen: dem eigentlichen Quellungsmessungsrohr, das mit einem Metallmanometer und weiter mittels eines verschließbaren Ventiles mit einer Gasbombe in Verbindung stand.

Das Quellungsrohr bestand aus einem senkrecht stehenden, kurzen Glasrohr, in das rechtwinklig über der Mitte ein kapillares Rohr eingeschmolzen war. Das senkrecht stehende Rohr war etwa 10 cm lang und hatte einen inneren Durchmesser von 12—14 mm. Es trug an seinem unteren Ende eine etwa 25 mm breite und 15 mm hohe Tonzelle[2]), die vermittels Bleiglätte-Glyzerin[3]) so angekittet war, daß das Glasrohr innen direkt auf dem Boden der Tonzelle stand. Der Kitt

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 117 (1903).

[2]) Die Tonzellen von der Berl. Porz. Manufaktur N 0,2456 wurden mittels Schleifstein abgeschnitten.

[3]) Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Messungen (Leipzig 1911), 143.

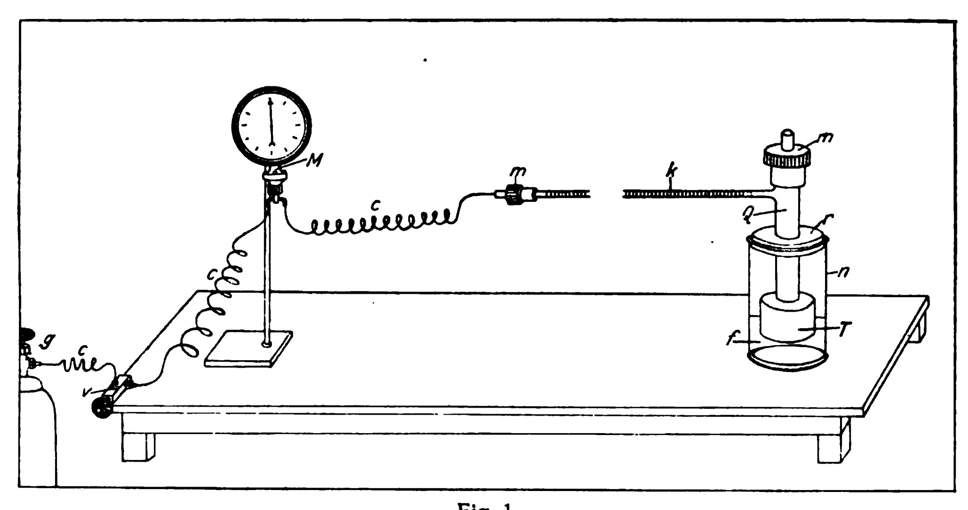


Fig. 1
Quellungsmesser (rechte Seite beträchtlich größer gezeichnet)

Q Quellungsrohr
M Manometer
V Ventil
g Gasbombe
T Tonzelle
f Flüssigkeit
n Glasgefäß
r Kork
m Metallverschraubung
k Glaskapillare mit Teilung
c Kupferkapillare

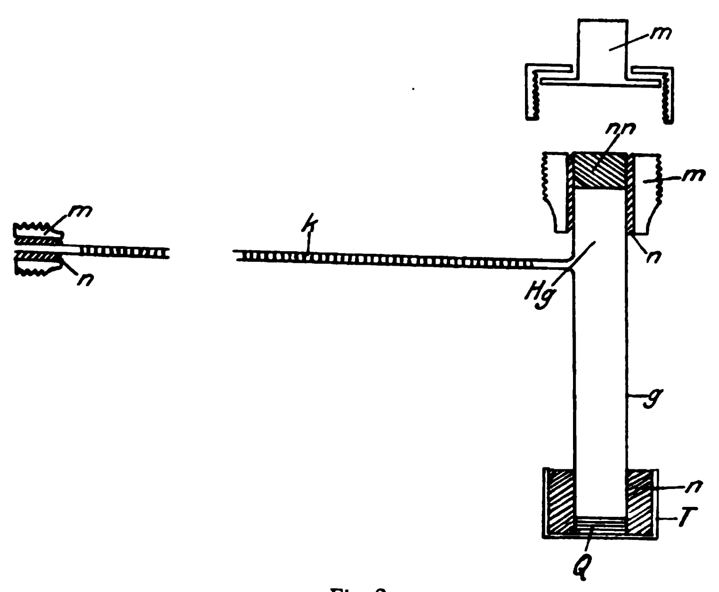


Fig. 2
Quellungsrohr

T Tonzelle
g Glasrohr
m Metallverschraubung
k Glaskapillare mit Teilung
n Kitt: Bleiglätte — Glyzerin
nn Kolophonium — Wachs
Q quellender Körper
Hg Quecksilber

füllte dann den zwischen der äußeren Wand des Glasrohres und der inneren der Tonzelle befindlichen Raum vollkommen aus. Am oberen Ende des Glasrohres befand sich eine metallische Mutterverschraubung, deren einer Teil ebenfalls mit Bleiglätte-Glyzerin an das Rohr angekittet war. Durch Abnahme des Verschlusses konnte also das Rohr oben geöffnet werden.

Die angeschmolzene Kapillare von etwa 70 cm Länge hatte einen inneren Durchmesser von etwa 1 mm. Sie war außen mit einer mm-Teilung versehen, die mittels einer Teilmaschine aufgetragen und mit Flußsäure eingeätzt war. Sie wurde mit einem Quecksilberfaden kalibriert und ihr Inhalt in der ganzen Länge genau bestimmt. Auf diese Weise wurde eine Tabelle zusammengestellt, und man konnte dann für jedes Längenstück der Kapillare das Volum leicht berechnen.

Die Glaskapillare endete in einer Mutterverschraubung, deren einer Teil auch an die Kapillare mit Bleiglätte-Glyzerin angekittet war. In das durchbohrte Verschlußstück der Verschraubung war eine dickwandige Kupferkapillare eingelötet, die beim Zusammenschrauben der Mutterverschraubung mit der Glaskapillare kommunizierte. Es konnte somit an dieser Stelle das Quellungsrohr abgenommen werden.

Die Kupferkapillare führte zu einem Plattenmanometer, das den Druck bis zu 15 kg pro qcm anzeigte. Es hatte einen Durchmesser von 15 cm und trug Teilungen, die je 200 g Druck angaben.

Vom Manometer aus führte eine Kupferkapillare zu einem Ventilverschluß, durch den der beschriebene Teil des Apparates vollkommen abgeschlossen werden konnte. Vom Ventilverschluß ging dann noch weiter eine Kapillare zu einer Gasbombe, mit der demgemäß der übrige Teil des Apparates verbunden werden konnte.

Die ganze Methode gründete sich darauf, daß Quecksilber aus dem senkrechten Rohr durch den im senkrechten Rohr auf dem Boden der Tonzelle sich befindenden quellenden Körper in die Kapillare verdrängt wurde. Das senkrechte Rohr und ein Teil der Kapillare waren also von vornherein mit Quecksilber gefüllt. Wurde nun die Tonzelle in ein Gefäß getaucht, das die quellend wirkende Flüssigkeit enthielt, so drang diese von außen durch den Boden in die Tonzelle hinein, auf deren innerer Seite in dem senkrechten Rohr der quellungsfähige Körper lag. Dieser quoll, vergrößerte sein Volum, und es wurde so das Quecksilber in die Kapillare hineingeschoben. Die obere Verschraubung mußte natürlich vorher vollkommen dicht abgeschlossen sein.

Es kann, wie aus der Anordnung ersichtlich ist, das Quecksilber und also auch der quellende Körper unter einen bestimmten Druck

gestellt werden, der durch Oeffnen der Gasbombe und des Ventils, eingeleitet und mittels des Manometers eingestellt wird; ist dies geschehen, so wird das Ventil und die Gasbombe wieder verschlossen. Es lastet also auf dem quellenden Körper ein bestimmter Druck, unter dem er dann quillt.

Der Apparat arbeitete also folgendermaßen: ein quellungsfähiger Körper lag auf dem Boden des Quellungsrohres, welches bis zu einem bestimmten Punkt in der Kapillare mit Quecksilber gefüllt war. Die Tonzelle wurde nun in ein Glas getaucht, daß die quellend wirkende Flüssigkeit enthielt. Trat diese nun zu dem quellungsfähigen Körper so quoll er auf, und durch seine Volumvergrößerung bewegte sich das Quecksilber um ein gewisses Stück in der Kapillare vorwärts. Dies wurde an der Teilung abgelesen und ergab die Volumänderung, die der quellende Körper erfahren hatte. Man kannte ferner den am Manometer abgelesenen Druck, unter dem der bestimmte Quellungszustand erreicht worden war.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: in das trockene und vorher gut gereinigte Quellungsrohr wurde ein genau in das Rohr passendes, mit einer Stanze ausgestanztes kreisrundes, dünnes Scheibchen von Kautschuk bez. Gelatine[1]), welches zuvor genau gewogen war, so eingelegt, daß es flach und fest auf dem Boden lag. Das Quellungsrohr wurde dann durch die Mutterverschraubung mit dem übrigen Teil des Apparates verbunden. Darauf wurde reines Quecksilber langsam — damit keine Luftblasen sich bildeten — eingegossen. Sobald das Quecksilber über die angeschmolzene Kapillare zu stehen kam, mußte es in der Kapillare eingestellt werden. Dies geschah auf folgende einfache Weise: die Gasbombe wurde abgeschraubt und das Ventil geöffnet, worauf das Quecksilber in die Kapillare drang. Durch leichtes Einblasen in das abgeschraubte Kupferrohr und darauf folgendes rasches Verschließen des Ventils, konnte das Quecksilber in eine beliebige Stelle der Kapillare eingestellt werden. Zu den Versuchen wurde die Gasbombe dann wieder angeschraubt.

Nun mußte das Quellungsrohr oben luftdicht abgeschlossen werden. Es kam dabei darauf an, daß keine Luftblase oben im Rohr blieb, denn sonst würde die Stellung des Quecksilberfadens in der Kapillare

[1]) Dies Ausstanzen gelang bei Gelatine schlecht. Kreisrunde Scheibchen wurden schließlich in der Weise erhalten, daß die Gelatineplatte zwischen zwei Metallstempeln von bestimmtem Durchmesser gepreßt wurde; diese wurden in die Drehbank gespannt und die überstehende Gelatine mit einem Messer scharf abgeschnitten.

bei verschiedenen Drucken wesentlich von der Volumänderung der Luftblase abhängen. Das läßt sich nun mit einem flachen Verschluß überhaupt schwer vermeiden. Ein anders geformter Verschluß hätte den Apparat aber viel komplizierter gemacht. Es wurde deshalb doch ein flacher Verschluß verwendet, aber durch geeignetes Verkitten des oberen Teiles dafür gesorgt, daß keine Luftblasen drin blieben. Das Quecksilber wurde also nicht bis zum oberen Rand des Rohres aufgegossen, sondern es stand etwa 6—8 mm darunter. Dieser Teil wurde dann mit Kitt ausgefüllt. Als Kitt diente Wachs-Kolophonium[1]). Es wurde geschmolzen eingegossen und füllte den ganzen Raum aus, ohne eine Luftblase übrig zu lassen. Es haftete auch fest am Glas und schloß deshalb den oberen Teil des Rohres luftdicht ab[2]). Zur Sicherheit wurde dann noch die Metallverschraubung benutzt, da doch erhebliche Drucke in Betracht kamen.

Jetzt handelte es sich nur noch darum, die Null-Lagen des Quecksilberfadens für die verschiedenen Drucke, die man anwenden wollte, festzustellen. Dies konnte nicht vermieden werden, da beim Eingießen des Quecksilbers trotz aller Vorsicht ganz kleine Luftblasen am Glase hängen blieben. (Es handelte sich bei diesen Einstellungen um Differenzen von wenigen Millimetern. Aber dies konnte bei geringer Quellung doch ins Gewicht fallen.) Es wurden also die nötigen Drucke erzeugt und der Stand des Quecksilberfadens notiert. Gleichzeitig wurde auch die Temperatur notiert, bei der abgelesen worden war, und bei derselben Temperatur wurden dann auch die endgültigen Ablesungen nach dem Quellen gemacht. Das war nötig, da der Quecksilberfaden sich bei Temperaturänderungen wie ein Thermometer verhielt. Auf diese Weise waren aber alle hierdurch bedingten Fehler ausgeschlossen.

Nach all diesen Vorbereitungen braucht man nur noch den gewählten Druck einzustellen und die Tonzelle in das Gefäß mit der quellend wirkenden Flüssigkeit einzusetzen.

Mit Hilfe dieses Quellungsmessers kann jeder quellungsfähige Stoff untersucht werden, der in Form einer dünnen Platte herzustellen ist und der beim Aufquellen nicht durch die Tonzelle durchgepreßt wird. Was die Höhe der dabei anwendbaren Drucke betrifft, so hängt sie lediglich von den Tonzellen ab. Ich benutzte Tonzellen

[1]) Ostwald-Luther, Phys.-Chem. Messungen (Leipzig 1911), 143.

[2]) Nach beendetem Versuch konnte der Kitt wieder bequem entfernt werden; durch Erwärmen mit einer Flamme wurde er weich und konnte zum größten Teil herausgenommen werden. Der übrige am Glas haftende Teil konnte leicht mit einem Messer abgekratzt werden.



von der Berliner Porzellan-Manufaktur und konnte bis 6 Atm. gehen. Höhere Drucke halten gewöhnlich nur wenige Tonzellen aus. Bei etwa 8 Atm. geht auch das Quecksilber durch diese Tonzellen hindurch. Damit ist die Grenze der anwendbaren Drucke gegeben.

Die Genauigkeit der Methode hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zunächst äußeren: es kommen zur Untersuchung recht kleine Mengen der quellbaren Substanz. Die von mir benutzten Scheibchen wogen 0,05—0,08 g. Sie müssen deswegen möglichst genau abgewogen werden. Als anderer äußerer Faktor kommt die Konstanz der Temperatur in Betracht. Wie bekannt, ändert sich die Quellbarkeit ja mit der Temperatur. Ich arbeitete bei Zimmertemperatur, die etwa zwischen 15—20° schwankte. Doch schienen diese Schwankungen die Messungen nicht merklich zu beeinflussen.

Die Fehlerquellen des Apparates selbst sind bedingt erstens durch die Genauigkeit des Manometers und die Möglichkeit, ihn auf den bestimmten Druck einzustellen. Der Einstellungsfehler wird natürlich mit wachsendem Druck geringer. Es handelte sich bei dem von mir benutzten Manometer um einen Fehler von höchstens 50 g pro qcm.

Zweitens hängt dann nur noch die Genauigkeit der Messungen von der Kalibrierung des kapillaren Rohres ab, daß ja die Volumzunahme des quellenden Körpers angibt.

Der von mir benutzte Apparat erfüllte vollkommen die Anforderungen, die an die Genauigkeit der Messungen gestellt wurden. Die einzelnen Messungen ergaben eine gute Uebereinstimmung und unterschieden sich voneinander um höchstens 4 Proz. (beim Kautschuk). In den meisten Fällen war die Uebereinstimmung aber noch besser. Das soll später an einzelnen Versuchen gezeigt werden.

II. Versuchsergebnisse.

1. Versuche mit Kautschuk.

Der Kautschuk, der zu den Versuchen diente, war bester roher Parakautschuk[1]). Damit er sich während der Versuchszeit nicht änderte, wurde er in einem mit Stanniol ausgekleideten, evakuierten Exsikkator über $CaCl_2$ aufbewahrt. Wiederholte Quellungsversuche in Benzol zeigten, daß seine für die Quellung maßgebenden Eigenschaften sich während der Dauer nicht geändert hatten. Dies sowie die Uebereinstimmung der einzelnen Messungen lehrt folgende Tabelle.

[1]) Bezogen von H. Markus in Hamburg.

Tabelle I Quellung in Benzol.

Zeit der Versuche	Kautschukmenge in g	Druck in g	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Volumprozenten pro 100 g Kautschuk
Dezember 1910	0,0977	1120	485,9
Januar 1911	0,0617	1120	488,5
Juni 1911	0,0667	1120	500,3
Januar 1912	0,0554	1120	484,3

Ehe auf die Frage eingegangen wird, ob es sich bei diesen Versuchen um Gleichgewichte handelt, mag zunächst eine Versuchsreihe ausführlicher mitgeteilt werden; eine vollständige anzuführen, hat keinen Zweck, da unter Umständen über 50 Ablesungen gemacht wurden.

Tabelle II Quellung in p-Cymol. 0,0785 g Kautschuk.

Zeit	Druck in g	Verschiebung des Quecksilberfadens in mm	Bemerkungen
13. Mai 12 Uhr 30 Min.	1120	0	Der Anfangspunkt des Quecksilberfadens ist als 0 angegeben, während er tatsächlich sich an einer anderen Stelle der Teilung befand.
15. „ 8 „ 10 „	1120	304	
16. „ 8 „ 10 „	1120	317	
17. „ 8 „ 10 „	1120	322	
18. „ 7 „ 10 „	1120	325	
19. „ 5 „ 20 „	1120	325	Das Gleichgewicht ist erreicht. Darauf wurde der Druck um 1000 g erhöht.
21. „ 12 „ — „	2120	258	
22. „ 8 „ 10 „	2120	242	
22. „ 5 „ 10 „	2120	241	Das Gleichgewicht ist erreicht. Der Druck wird um weitere 2000 g erhöht.
23. „ 8 „ 30 „	4120	191	
24. „ 10 „ 20 „	4120	175	
24. „ 6 „ 10 „	4120	174	Das Gleichgewicht ist erreicht. Der Druck wird um weitere 1600 g erhöht.
26. „ 12 „ — „	5720	161	
27. „ 5 „ 10 „	5720	144	
28. „ 10 „ 10 „	5720	143	Gleichgewicht erreicht. Der Druck wird darauf um 1600 g erniedrigt.
29. „ 6 „ 05 „	4120	165	
30. „ 9 „ 50 „	4120	170	Das Gleichgewicht ist erreicht. Der Stand des Quecksilberfadens ist praktisch derselbe, wie früher bei demselben Druck. Der Druck wird um weitere 2000 g erniedrigt.
31. „ 5 „ 05 „	2120	235	
1. Juni 12 „ 45 „	2120	236	
2. „ 12 „ 30 „	2120	237	Auch hier gelangt man beim Gleichgewicht zu praktisch demselben Stand des Quecksilberfadens, wie zuerst bei dem Druck von 2120 g.

Schon aus dieser Tabelle ersieht man, daß beim Zurückgehen von höherem Druck aus auf die Drucke von 4120 sowie weiter herunter auf 2120 g der gleiche Stand erreicht wurde wie von niederen Drucken aus. Dies zeigt schon, daß es sich um vollständig umkehrbare Vorgänge handelt, die zu wahren Gleichgewichtszuständen führen. Derartige Versuche wurden häufig mit verschiedenen Flüssigkeiten im ganzen berücksichtigten Druckbereich wiederholt, stets mit dem gleichen Ergebnis: es wurde bei demselben Druck derselbe Stand des Quecksilberfadens erreicht, mochte man mit steigenden oder fallenden Drucken dahin gelangen. Man hat es mit wahren Gleichgewichten zu tun. Die nachfolgenden Tabellen geben noch einige Beispiele dieser Art.

Tabelle III

Quellung in Chloroform. 0,0870 g Kautschuk.

Druck in g	Verschiebung in mm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in ccm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Volumprozenten pro 100 g Kautschuk
2120	301	0,4040	472,6
1120	409	0,5417	
2120	305	0,4110	464,4

Tabelle IV

Quellung in Tetrachlorkohlenstoff. 0,0669 g Kautschuk.

Druck in g	Verschiebung in mm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in ccm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Volumprozenten pro 100 g Kautschuk
3120	273	0,2809	419,9
4120	232	0,2470	
3120	272	0,2800	419,5

Tabelle V

Quellung in Aether. 0,0637 g Kautschuk.

Druck in g	Verschiebung in mm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in ccm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Volumprozenten pro 100 g Kautschuk
3120	102	0,1324	207,8
4120	87	0,1130	
3120	100	0,1293	203,0

Aus der Existenz dieser Gleichgewichte geht schon hervor, daß der Kautschuk nicht ungleichförmig gequollen sein konnte. Damit stimmte das Aussehen der gequollenen Kautschukscheiben nach dem Herausnehmen völlig überein. Ferner ist es vielleicht nicht ganz unnötig, darauf hinzuweisen, daß das Licht während des Quellungsvorganges keine Veränderung hervorrufen konnte. Der Kautschuk befand sich unter dem Quecksilber von der Tonzelle umgeben in einem lichtdichten Raum.

Schließlich folgt auch aus dem völlig umkehrbaren Verhalten, daß offenbar keine nicht umkehrbare Auflösung des Kautschuks in der Außenflüssigkeit die Ergebnisse fälscht. Es wurde übrigens in einem besonderen Versuche geprüft, ob bei Benzol Kautschuk in der Flüssigkeit nachzuweisen ist; das Benzol ließ sich aber ohne Rückstand abdampfen.

Es folgen nun die Ergebnisse der Quellungsmessungen an Kautschuk in elf verschiedenen Flüssigkeiten. Sie wurden in vielen Fällen wiederholt, und es wurde stets darauf geachtet, zu prüfen, ob auch wirklich die erhaltenen Ruhelagen des Quecksilberfadens richtigen Gleichgewichten entsprachen.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten zunächst den Druck in Grammen, wie er am Manometer abgelesen wurde, vermehrt um den Druck der im Rohre befindlichen Quecksilbersäule (annähernd 120 g). Dies ist die Größe — nicht etwa vermehrt um den Atmosphärendruck, wie wohl zu merken ist — die dem Quellungsbestreben die Wage hält.

Dann kommt die aufgenommene Flüssigkeitsmenge. Diese wurde aus der Verschiebung des Quecksilberfadens und der Kalibration der Kapillare unter der Voraussetzung berechnet, daß die Aenderung des Gesamtvolums, die beim Quellen auftretende Kontraktion, zu vernachlässigen ist, daß also die beobachtete Volumänderung dem Volum der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge gleich ist.

Diese Voraussetzung wurde in mehreren Versuchen wenigstens annähernd geprüft. Beim Kautschuk ist das nicht ganz leicht, weil der gequollene Kautschuk sehr klebrig ist, und sich daher schwer handhaben läßt — es ist kaum zu vermeiden, daß kleine Luftblasen daran haften bleiben — und weil es ferner kaum möglich ist, eine Flüssigkeit zu finden, in der er nicht wenigstens etwas quillt und die sich als indifferente pyknometrische Flüssigkeit eignet. Ich verzichtete schließlich darauf, den Quellungszustand bezüglich der Kontraktion zu untersuchen, der beim Quellen mit den Flüssigkeiten selbst erreicht wird und habe vielmehr den viel geringeren Quellungsgrad berück-

sichtigt, zu dem man in den Dämpfen der betreffenden Flüssigkeiten gelangt. Der Kautschuk ist dann noch fest genug. Als pyknometrische Flüssigkeit war Wasser am empfehlenswertesten.

Es wurde zunächst die Dichte des Kautschuks in einem Flaschenpyknometer mit eingeschliffenem Stopfen in Wasser bestimmt. Sie ergab sich zu 0,9198. Dann ließ man ein gewogenes Kautschukstück in Dampf von Benzol quellen, leitete aus der Gewichtszunahme die aufgenommene Menge Flüssigkeit ab und bestimmte die Dichte in Wasser von neuem. Die beobachtete Kontraktion war auffallend klein, viel kleiner z. B. als bei Gelatine und Stärke in Wasser. Die Fehlerquellen sind beträchtlich, vor allem, weil es sehr schwer ist, das immer noch klebrige gequollene Kautschukstück von Luftblasen völlig zu befreien. Es geschah dies natürlich nach Möglichkeit, aber es war immerhin noch denkbar, daß sehr kleine Bläschen vorhanden waren. Diese würden die Dichte und somit auch die Kontraktion verkleinern und somit das Messungsergebnis stark fälschen. Immerhin ist es unwahrscheinlich, daß die Kontraktion von anderer Größenordnung ist. In der nachfolgenden Tabelle findet sich außer der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge in Gewichtsprozenten das beobachtete spezifische Volum φ beob., das additiv aus den Dichten von Kautschuk und Benzol berechnete φ berech. und die Kontraktion als Differenz beider.

Tabelle VI

Kontraktion beim Quellen in Benzol.

Aufgenommene Flüssigkeitsmenge Proz.	φ beob.	φ ber.	Kontraktion
34,2	1,091	1,099	0,008
68,8	1,096	1,106	0,010
97,9	1,101	1,110	0,009

Uebrigens ist zu bedenken, daß, selbst wenn die Kontraktion beträchtlich größer sein sollte, dies bei den nachfolgenden Versuchen wenig ausmachen kann. Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge ist nämlich größer, die Kontraktion nimmt aber mit zunehmender Quellung relativ ab.

Um nach dieser Abschweifung zu der Bedeutung der Werte in den nachfolgenden Tabellen zurückzukehren: es folgen die Werte für die aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Grammen und dann diese umgerechnet auf Gewichtsprozente Flüssigkeit, d. h. Gramm Flüssigkeit auf 100 g Kautschuk. Aus dem theoretischen Teil ergibt es sich

später als zweckmäßig, die Konzentration des Kautschuks im Gel als Bezugsgröße zu wählen, d. h. Gramm Kautschuk in 1000 ccm Kautschuk + Flüssigkeit. Es finden sich deshalb auch diese Werte unter c in den Tabellen. Also:

P = Druck in Grammen.
mm = Verschiebung des Quecksilberfadens in Millimeter.
ccm = aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Zentimeter.
g = aufgenommene Flüssigkeitsmenge, ausgedrückt in Grammen.
Proz. F = Prozente aufgenommener Flüssigkeit in Grammen pro 100 g Kautschuk.
c = Konzentration des Kautschuks: Gramm Kautschuk in 1000 ccm des Gemisches (Kautschuk + Flüssigkeit).

Tabelle VII

Quellung in Benzol (thiophenfrei, von Kahlbaum).
0,0667 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
720	363	0,3889	0,3428	513,9	144,6
1120	312	0,3337	0,2941	440,9	164,2
2120	233	0,2480	0,2187	327,8	208,1
3120	193	0,2055	0,1811	271,5	240,0
5120	148	0,1580	0,1393	208,8	289,4

Tabelle VIII

Quellung in Toluol (Kahlbaum). 0,0912 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	385	0,4889	0,4241	465,0	155,1
2120	280	0,3585	0,3110	341,0	199,3
4920	178	0,2329	0,2020	221,5	274,7
5120	170	0,2226	0,1931	211,7	283,5

Tabelle IX

Quellung in Cumol (Kahlbaum). 0,0680 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	272	0,3297	0,2809	413,1	168,5

Tabelle X

Quellung in Cymol (Kahlbaum). 0,0785 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	329	0,4008	0,3439	438,1	161,5
2120	238	0,2863	0,2456	312,9	211,2
4120	169	0,1986	0,1704	217,0	276,5
5720	143	0,1649	0,1415	180,3	313,7

Tabelle XI

Quellung in Aether (über Natrium getrocknet). 0,0637 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	166	0,2142	0,1530	240,1	224,7
2120	120	0,1558	0,1113	178,7	283,1
3120	101	0,1305	0,0946	148,6	315,8
4120	87	0,1130	0,0807	126,6	349,6

Tabelle XII

Quellung in Chloroform (Kahlbaum). 0,0870 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	409	0,5417	0,8099	930,9	136,7
2120	303	0,4075	0,6148	706,7	172,0
4120	222	0,2940	0,4396	505,3	223,9
5720	188	0,2490	0,3723	427,9	253,2

Tabelle XIII

Quellung in Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum). 0,0669 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	429	0,4644	0,7403	1106,4	124,5
2120	332	0,3553	0,5664	846,6	156,3
3120	273	0,2809	0,4478	669,3	189,1
4120	232	0,2470	0,3937	588,5	209,2

Tabelle XIV
Quellung in Aethylenchlorid (Kahlbaum).
0,0735 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	149	0,1586	0,1989	270,6	308,1
2120	113	0,1205	0,1511	205,6	366,8
4120	76	0,0811	0,1017	138,4	456,4
5720	63	0,0665	0,0834	113,5	501,9

Tabelle XV
Quellung in Tetrachloräthan[1]) (symmetrisches).
0,0742 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
(1120	558	0,4877	0,7803	1051,7	130,5)?
2120	360	0,3147	0,5035	678,5	187,7
5120	225	0,1967	0,3147	424,1	267,6

Tabelle XVI
Quellung in Azetylendichlorid (symmetrisches, von Kahlbaum) 0,0666 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
1120	296	0,3921	0,4897	735,4	143,4
2120	210	0,2782	0,3477	522,1	190,0
5120	138	0,1821	0,2277	341,8	261,6

Tabelle XVII
Quellung in Thiophen (Kahlbaum). 0,0620 g Kautschuk.

P	mm	ccm	g	Proz. F	c
720	279	0,3689	0,3929	633,7	142,1
1120	234	0,3100	0,3301	532,4	164,3
2120	176	0,2331	0,2483	400,4	206,3
3120	146	0,1934	0,2060	332,2	237,7
5120	119	0,1576	0,1679	270,8	275,5

Wie man sieht, stimmen die Werte von c sehr nahe mit denen beim Benzol erhaltenen überein. Das Thiophen stimmt also auch bezüglich seiner Fähigkeit, Kautschuk quellen zu lassen, völlig mit Benzol überein.

In Fig. 3 und 4 sind die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt.

[1]) Von dem Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg bezogen; getrocknet und zweimal destilliert.

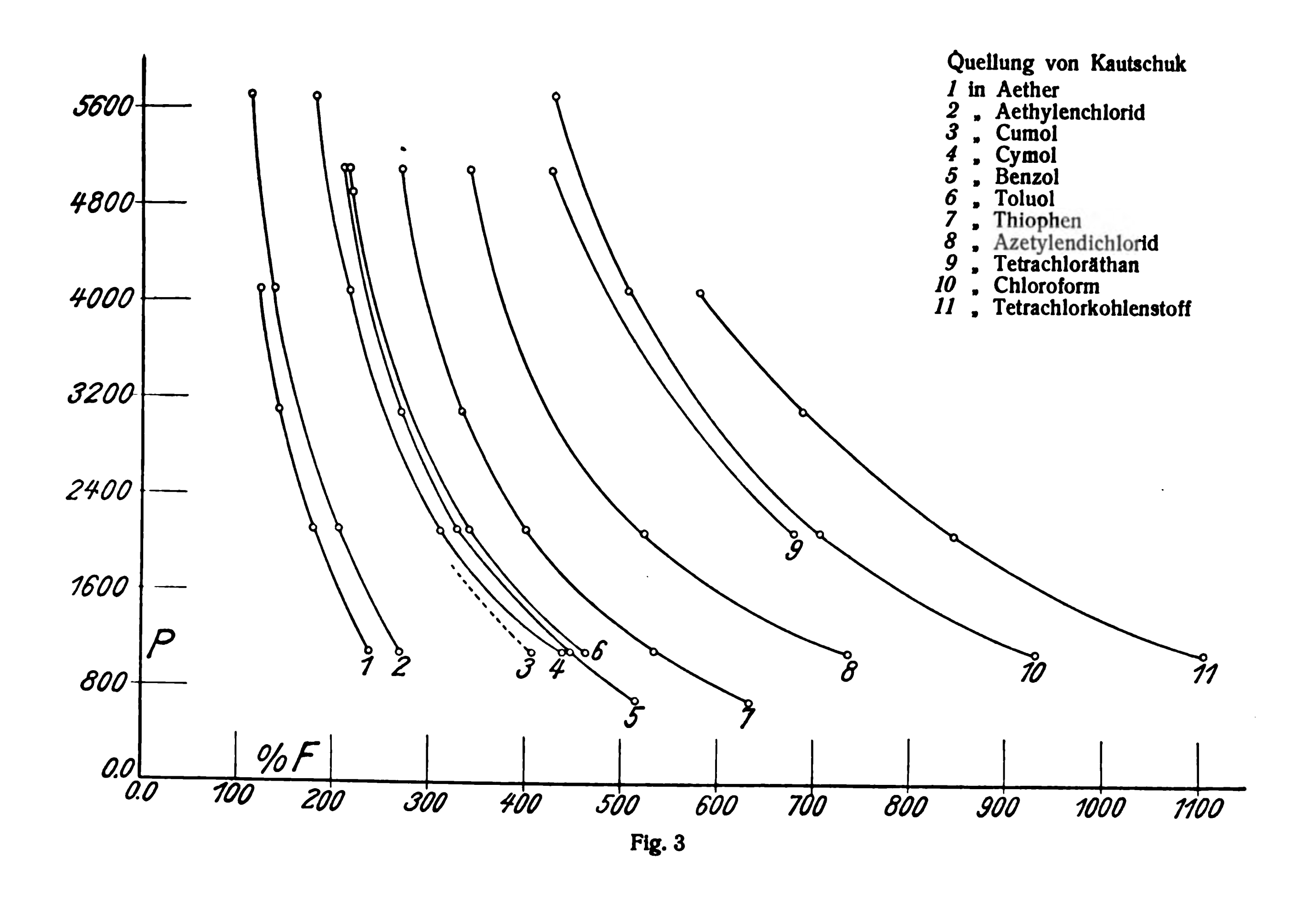

Quellung von Kautschuk
1 in Aether
2 „ Aethylenchlorid
3 „ Cumol
4 „ Cymol
5 „ Benzol
6 „ Toluol
7 „ Thiophen
8 „ Azetylendichlorid
9 „ Tetrachloräthan
10 „ Chloroform
11 „ Tetrachlorkohlenstoff
P
5600
4800
4000
3200
2400
1600
800
0.0
%F
0.0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11

Fig. 3

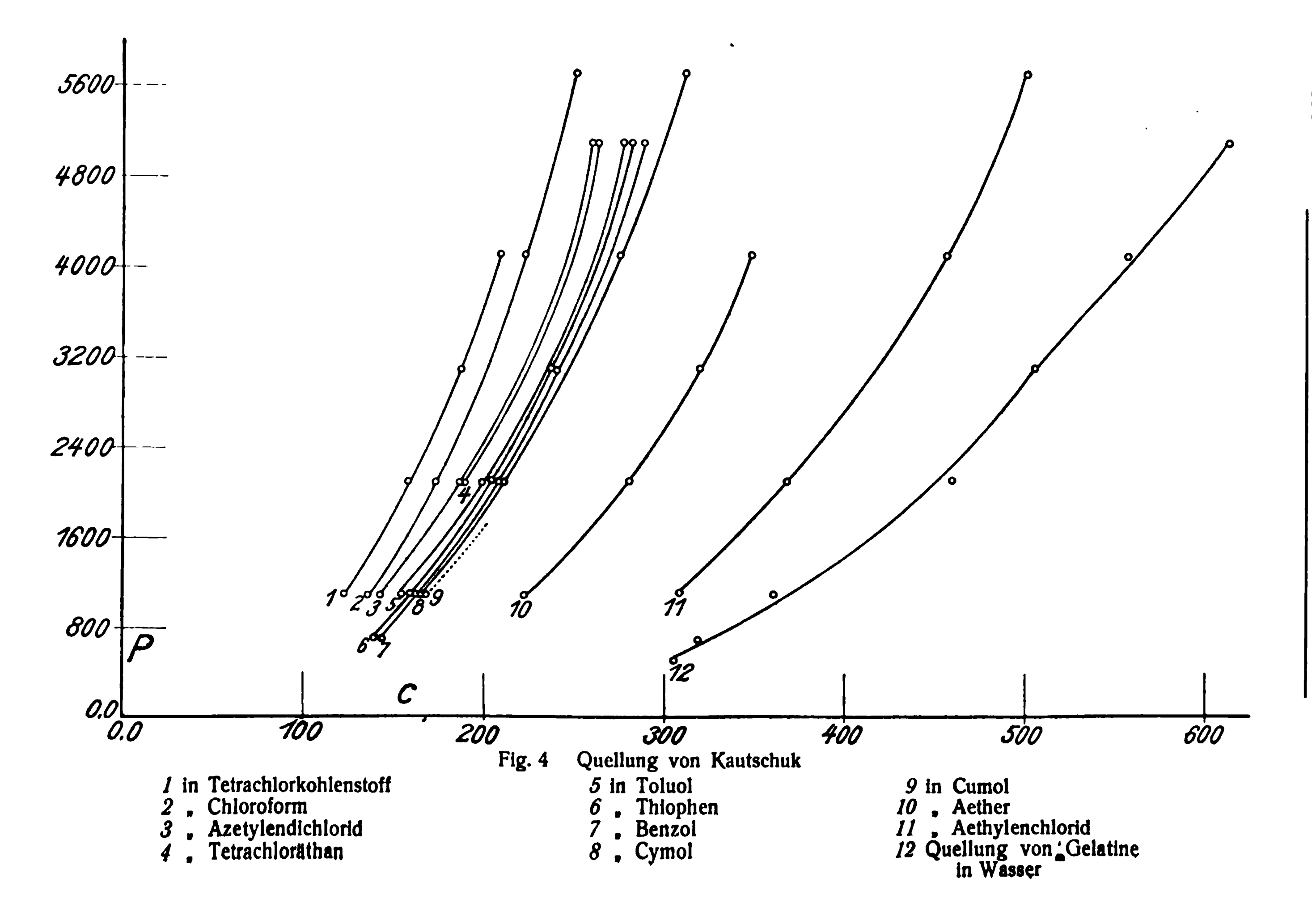


Fig. 4 Quellung von Kautschuk

1 in Tetrachlorkohlenstoff
2 „ Chloroform
3 „ Azetylendichlorid
4 „ Tetrachloräthan
5 in Toluol
6 „ Thiophen
7 „ Benzol
8 „ Cymol
9 in Cumol
10 „ Aether
11 „ Aethylenchlorid
12 Quellung von Gelatine in Wasser

Die nun zu besprechenden Geschwindigkeitsmessungen müssen als ein Nebenergebnis dieser Versuche gelten. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Gleichgewichtsmessungen gelegt; aber oft waren die äußeren Versuchsbedingungen derart, daß man fraglos aus dem jeweiligen Stand des Quecksilberfadens in einer Zeit vor Erreichung des Gleichgewichtes Schlüsse auf die Geschwindigkeit des Vorganges ziehen konnte. Voraussetzung war natürlich, daß der Druck sich recht konstant hielt und daß die Temperatur im Laufe einer langen Versuchsreihe nicht allzu erhebliche Schwankungen zeigte.

Nach früheren Erfahrungen, die im Anschluß an die Versuche mit Gelatine noch näher besprochen werden sollen, ließ sich erwarten, daß die Geschwindigkeit der Quellung den Verlauf einer Reaktion erster Ordnung zeigen würde. In der Tat lassen sich die Versuche recht befriedigend nach der Formel

$$\varkappa = \frac{1}{z} \ln \frac{w_\infty}{w_\infty - w}$$

berechnen. Hier ist z die Zeit in Minuten, w_∞ die im Gleichgewicht aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Kubikzentimeter (sie stehen unter ccm in den Tabellen VI—XVI), w die zur Zeit z aufgenommene Menge, $\varkappa$ eine Konstante.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten eine Reihe derartiger Ergebnisse.

Tabelle XVIII

Kautschuk in Benzol. Ueberdruck 1120 g.
Temperatur ca. 18°.

z	w	$\varkappa$
145	0,0905	0,0021
215	0,1224	0,0022
275	0,1478	0,0022
1185	0,3002	0,0020
1300	0,3033	0,0019
1420	0,3076	0,0018
1480	0,3097	0,0018
1595	0,3130	0,0014 (?)
1840	0,3194	0,0017
∞	0,3337	
		$\varkappa = 0,0019$

Eine zweite, etwa ein halbes Jahr später angestellte Versuchsreihe ergab in befriedigender Uebereinstimmung $\varkappa = 0,0021$.

Tabelle XIX

Kautschuk in Cumol. Ueberdruck 1120 g.
Temperatur ca. 18°.

z	w	ϰ
215	0,1072	0,0026
275	0,1215	0,0024
1185	0,2268	0,0019
1300	0,2317	0,0019
1420	0,2355	0,0020
1595	0,2418	0,0019
1840	0,2483	0,0021
∞	0,2538	
		ϰ = 0,0021

Tabelle XX

Kautschuk in Chloroform. Ueberdruck 1120 g.
Temperatur ca. 17°.

z	w	ϰ
2620	0,4171	0,00056
2860	0,4345	0,00057
3210	0,4543	0,00057
4060	0,4861	0,00056
4590	0,5045	0,00058
5500	0,5151	0,00055
6090	0,5245	0,00057
∞	0,5417	
		ϰ = 0,00057

Tabelle XXI

Kautschuk in Thiophen. Ueberdruck 1120 g.
Temperatur ca. 18°.

z	w	ϰ
275	0,0609	0,00081
1185	0,1828	0,00076
1420	0,2040	0,00076
1840	0,2358	0,00078
2865	0,2795	0,00081
3215	0,2900	0,00085
4375	0,3046	0,00092
∞	0,3100	
		ϰ = 0,00083

Auf die Bedeutung dieser Versuche soll später etwas näher eingegangen werden. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß G. Flusin [1]) ähnliche Versuche mit vulkanisierten Kautschukmembranen nach der Hofmeister'schen Methode angestellt hat: er ließ sie in verschiedenen Flüssigkeiten quellen und bestimmte von Zeit zu Zeit die Gewichtszunahme. In erster Annäherung lassen sich seine Versuche auch nach einer Reaktion erster Ordnung darstellen. Allerdings ist die Uebereinstimmung der Konstanten keine sehr gute, aber, wie G. Flusin selbst hervorhebt, sind die Fehlerquellen, die z. B. durch Verdampfung bedingt sind, beträchtlich.

2. *Versuche mit Gelatine.*

Zu den Versuchen diente beste Handelsgelatine. Es wurden dazu dünne Platten von etwa 0,3 mm Dicke in folgender Weise hergestellt: die Gelatine wurde gequollen und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Das zuletzt benutzte Wasser enthielt etwas HgJ_2 gelöst, das die Gelatine vor Fäulnis schützen sollte. Die gequollene Gelatine wurde auf dem Wasserbade auf etwa 35—40° erwärmt, bis sie geschmolzen war, worauf sie in Formen gegossen wurde. Nachdem die Gelatine erstarrt war, wurde sie bei Zimmertemperatur getrocknet. Um das Trocknen zu beschleunigen, wurde mittels eines Ventilators Luft darüber gesaugt. Das Trocknen wurde so lange fortgesetzt, bis die Platten keine merklichen Gewichtsveränderungen mehr zeigten.

Aus diesen Platten wurden dann kreisrunde Scheibchen[2]) geschnitten, die in das Quellungsrohr genau paßten. Die Versuche wurden sonst genau so ausgeführt wie die mit Kautschuk[3]).

Zunächst wurde die Quellung der Gelatine in reinem Wasser untersucht. Es handelte sich auch hier darum, zu prüfen, ob wahre Gleichgewichte vorliegen. Dies ergab sich nun in der Tat, wenn auch die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche weit schlechter war, wie bei den Versuchen mit Kautschuk. Man ersieht dies aus Tabelle XXII, in der die Angaben die gleiche Bedeutung haben wie in Tabelle III.

---

1) Ann. de Chimie et de Physique [8] 13, 488 (1908).

2) Ueber die Herstellung siehe S. 425.

3) Die Tonzelle wurde vor dem Einkitten mit Wasser ausgekocht und nach dem Einkitten mit Wasser ausgelaugt, zur Entfernung des Glyzerins.

Tabelle XXII
Quellung in Wasser. 0,0600 g Gelatine.

Druck in g	Verschiebung in mm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in ccm	Aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Volumprozenten pro 100 g Gelatine
4120	78	0,06817	113,6
3120	86	0,07517	
4120	71	0,06206	103,4

Es zeigte sich bald, daß die Uebereinstimmung der Versuche stark davon abhing, wie lange die Gelatinc der Quellung unterworfen wurde. Sie war stets um so besser, je kürzer die Versuchsdauer war. Der Grund hierfür wurde auch bald gefunden. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Gelatine ein wenig in Lösung ging: es fand sich stets etwas Gelatine außerhalb der Tonzelle in der äußeren Flüssigkeit. Dies wurde in der Weise festgestellt, daß die äußere Flüssigkeit nach dem Versuch mit etwas Tanninlösung versetzt wurde. Gelatine gibt bekanntlich mit Tannin einen unlöslichen Niederschlag. Die Menge Gelatine, die in Lösung ging, war nur gering. Es entstand bei der Fällung mit Tannin bloß eine Trübung. Trotzdem machte sich diese Störung bei den Bestimmungen schon recht bemerkbar, da Gelatine verhältnismäßig schwach quellbar ist, wodurch der Fehler um so größer erscheint. Um deshalb möglichst genaue Resultate zu erhalten, mußten recht viele Bestimmungen gemacht werden.

In der nachfolgenden Tabelle XXIII finden sich die erhaltenen Zahlenwerte; die Bedeutung derselben entspricht völlig den auf S. 432 besprochenen. Es sind in der Tabelle eine größere Anzahl von Versuchen vereinigt, die daran erkenntlich sind, daß sie mit verschiedenen Gewichtsmengen Gelatine angestellt wurden.

Die Resultate sind in Fig. 4 wiedergegeben. Als Ordinaten sind wieder die Drucke, als Abszissen die Gewichtsmengen Flüssigkeit auf 100 g Gelatine angegeben. Der Charakter der Kurve entspricht dem der mit Kautschuk erhaltenen Kurven.

Es wurde weiter noch versucht, die Quellung der Gelatine in wässerigen Salzlösungen zu untersuchen. Nun zeigte sich aber, daß die Gelatine in diesen viel löslicher ist als in reinem Wasser; die Außenflüssigkeit gab mit Tannin eine bedeutende Fällung. Dies war schon in Konzentrationen von 0,1 normal KNO_3-, KCL-, K_2SO_4-Lösung der Fall. Ja, als man mit einem Versuch die Gelatine im Apparat erst in Wasser quellen ließ, dann an Stelle des Wassers als Außen-

Tabelle XXIII
Quellung von Gelatine in Wasser[1]).

g Gelatine	P	mm	ccm	Proz. F	c
0,0580	520	170	0,1486	255,6	306,3
0,0600	520	175	0,1530		
0,0597	720	167	0,1460	244,6	317,1
0,0600	1120	137	0,1197	206,2	361,3
0,0548	1120	135	0,1180		
0,0597	1120	139	0,1215		
0,0600	2120	100	0,0878	146,3	460,5
0,0600	3120	86	0,0752	127,5	504,4
0,0580	3120	86	0,0752		
0,0597	4120	72	0,0629	109,5	555,0
0,0600	4120	78	0,0682		
0,0597	5120	63	0,0551	92,3	613,3

flüssigkeit eine 2norm. Rhodankaliumlösung einfüllte, sanken auffallende Schlieren von der Tonzelle zum Boden des Glases, der Quecksilberfaden zog sich zurück, und es war nachher nichts von der Gelatineplatte im Apparat mehr vorhanden: sie war völlig weggelöst worden. Es ist daher verständlich, daß die Messungen mit dem Quellungsmesser regellose Ergebnisse lieferten. Man mußte ja hier wie früher die Versuche über längere Zeiten gehen lassen, konnte also nicht etwa durch rasches Arbeiten die störende Wirkung der Löslichkeit verringern.

Uebrigens überraschte bei diesen Versuchen die Beobachtung, daß bei K_2SO_4 die Quellung stärker war als in reinem Wasser; es steht dies in Widerspruch zu den Ergebnissen F. Hofmeister's[2]) und Wo. Ostwald's[3]). Vorläufig kann man aber daraus nichts schließen, denn durch den Lösungsvorgang wird die Quellung in unkontrollierbarer Weise beeinflußt. Aus dem gleichen Grunde ist es fraglich, ob man aus den schon erwähnten Messungen F. Hofmeister's und Wo. Ostwald's irgendwelche Schlüsse auf die verschieden stark quellende Wirkung verschiedener Salze machen darf.

Man wird also zur Aufklärung des Einflusses der Salze auf die Quellung zu anderen quellenden Stoffen greifen müssen. Vielleicht eignen sich Membranen aus $Fe(OH)_3$, wie man sie durch Eintrocknen von $Fe(OH)_3$-Solen erhalten kann.

[1]) Die Kontraktion ist auch hier nicht berücksichtigt worden.
[2]) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. **28**, 210 (1891).
[3]) Pflüger's Arch. **108**, 563 (1905); **111**, 581 (1906).

Auch bei der Gelatine wurden einige Geschwindigkeitsversuche angestellt. Die Ergebnisse waren wesentlich die gleichen, die absolute Geschwindigkeit nicht merklich anders.

Tabelle XXIV
Gelatine in Wasser. Ueberdruck 1120 g.
Temperatur ca. 18°.

z	w	$\varkappa$
960	0,0717	0,00097
1110	0,0804	0,00103
2500	0,1056	0,00090
3780	0,1145	0,00093
∞	0,1180	
		$\varkappa = 0{,}00096$

Der Ueberdruck scheint wenig auszumachen; in einer weiteren Versuchsreihe ließ man ein ungequollenes Gelatinescheibchen gleich unter 4120 g Ueberdruck quellen; die Konstante $\varkappa$ betrug 0,00087.

Diese Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit früheren Versuchen von J. Reinke[1]) und F. Hofmeister[2]). Auch diese ließen sich befriedigend nach einer Gleichung erster Ordnung berechnen, obwohl sie mit anderen Methoden und Stoffen gemessen wurden: J. Reinke arbeitete mit Laminariaplatten im Oedometer, F. Hofmeister mit Platten von Agar und Gelatine nach seiner oben erwähnten Methode.

Theoretischer Teil.

(Von H. Freundlich und E. Posnjak.)

Was nun die theoretische Deutung dieser Versuchsergebnisse anbelangt, so stößt man zunächst auf die Frage: wie soll man die Zusammensetzung des Kautschuk-Flüssigkeitsgels ausdrücken, auf die man den zugehörigen Druck bezieht? Soll man, wie z. B J. Katz[3]) es zum Teil so erfolgreich getan hat, das Gel als eine feste Lösung der Flüssigkeit im Kautschuk auffassen und demgemäß die Konzentration der Flüssigkeit ausrechnen, etwa in Gramm oder Mol Flüssigkeit pro Gramm Kautschuk oder pro Gramm Kautschuk + Flüssigkeit oder im Volum Kautschuk + Flüssigkeit; oder soll man umgekehrt den Kaut-

1) Hanst. bot. Abhandl. 4, 42 (1879).
2) Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 27, 395 (1890).
3) Zeitschr. f. Elektr. 17, 800 (1911).

schuk, der in kleinerer Menge vorhanden ist, als „gelösten" Bestandteil ansehen, und demgemäß mit seiner Konzentration rechnen, entweder Gramm Kautschuk pro Gramm Flüssigkeit, oder pro Gramm bez. Volum Kautschuk + Flüssigkeit.

Beide Anschauungen haben ihre Vorteile und ihre Nachteile. Betrachtet man das gequollene Gel als eine Lösung der Flüssigkeit im Kautschuk, so stellen sich diese Quellungsdruckversuche als Pressungen[1]) dar, bei denen mit Hilfe einer halbdurchlässigen Wand — die Tonzelle, die für die Flüssigkeit durchlässig, für den Kautschuk undurchlässig ist — auf das Lösungsmittel Kautschuk ein Druck ausgeübt wird, während der gelöste Stoff, die Flüssigkeit, durch die Tonwand ungehindert ein- und austreten kann. Wir haben es dann mit der Umkehrung des theoretisch bereits von Le Chatelier u. a. behandelten Falles zu tun, daß sich der Dampfdruck einer Flüssigkeit, die mit einem für den Dampf durchlässigen, für die Flüssigkeit aber undurchlässigen Stempel gepreßt wird, erhöht oder in analoger Weise die Löslichkeit eines Stoffes vergrößert wird, wenn er unter einem Lösungsmittel mit einem Stempel gepreßt wird, der für ihn undurchlässig, für seine Lösung durchlässig ist. Aus thermodynamischen Ueberlegungen ergibt sich für den ersten Fall folgende Gleichung

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dP}=\frac{Mv}{RT} \qquad (1)$$

Hier ist p der Dampfdruck der Flüssigkeit, P der äußere Pressungsdruck, M das Molargewicht der Flüssigkeit, v ihr spezifisches Volum, R und T haben die bekannte Bedeutung.

Für den zweiten erwähnten Fall muß man an Stelle des Dampfdruckes p die Löslichkeit des festen Stoffes setzen, ebenso ferner für M und v Molargewicht und spezifisches Volum des festen Stoffes. Da die Größen auf der rechten Seite der Gleichung alle positiv sind, so muß der Dampfdruck bez. die Löslichkeit mit steigendem Pressungsdruck zunehmen.

Für unseren Fall läßt sich die analoge Gleichung unter gewissen Voraussetzungen unschwer ableiten. Wir haben das Kautschukgel I unter dem Quellungsdruck P und dem Dampfdruck p, und das Gel II unter dem Quellungsdruck P_1 und mit dem Dampfdruck p_1. Es werden nun $\Delta \nu$ Mole Flüssigkeit von I nach II transportiert, und zwar soll Kautschuk + Flüssigkeit in solcher Menge vorhanden sein, daß dadurch die Konzentration nicht geändert wird. Zunächst wird der Transport

[1]) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II, 2, 374 und II, 3, 239.

auf dem Wege der Quellung und Entquellung bewirkt; durch Druck auf den Stempel I werden $\Delta \nu$ Mole Flüssigkeit herausgepreßt und dadurch die Arbeit $-P \Delta V$ geleistet (ΔV ist die hierbei auftretende Volumänderung). Bei II läßt man die entsprechende Flüssigkeitsmenge durch den Stempel treten und gewinnt die Arbeit $+P_1 \Delta V$. Im ganzen hat man die Arbeit $\Delta V (P_1 - P)$.

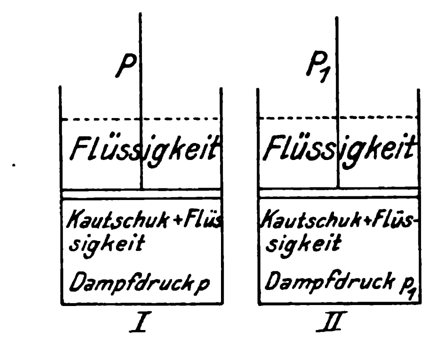


Fig. 5

Der Rücktransport von II nach I wird auf dem Wege der isothermen Destillation bewirkt. Bringt man ein Mol Flüssigkeit vom Dampfdruck p_1 auf den Dampfdruck p, so hat man die Arbeit $RT \ln \frac{p}{p_1}$, bei $\Delta \nu$ Molen hat man die Arbeit $\Delta \nu\, RT \ln \frac{p}{p_1}$. Nach dem zweiten Hauptsatz ist die Summe der Arbeiten gleich Null, also

$$\Delta V (P_1 - P) + \Delta \nu\, RT \ln \frac{p}{p_1} = 0.$$

Folglich

$$\frac{1}{P_1 - P} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \nu},$$

Nun war ΔV die Volumänderung des Systems Kautschuk + Flüssigkeit, wenn $\Delta \nu$ Mole herausgepreßt wurden; $\frac{\Delta V}{\Delta \nu}$ ist offenbar die Volumänderung, die eintritt, wenn ein Mol Flüssigkeit herausgepreßt wird. Es ist also $\frac{\Delta V}{\Delta \nu}$ gleich dem Molarvolum der Flüssigkeit, negativ genommen, denn das System Kautschuk + Flüssigkeit erfährt beim Herauspressen eine Volumabnahme. Wir vernachlässigen hierbei die Kontraktion, die beim Quellen eintritt. Man erhält also

$$\frac{1}{P_1 - P} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{Mv}{RT}, \qquad (2)$$

wo M und v Molargewicht und spezifisches Volum der Flüssigkeit bedeuten.

Da der Ausdruck rechts notwendig positiv ist, so folgt aus dieser Gleichung, daß wenn $P_1 > P$, $p > p_1$, sein muß und umgekehrt, d. h. das Gel, das unter dem größeren Quellungsdruck steht, hat den kleineren Dampfdruck.

Setzen wir $p_1 = p \pm dp$ und $P_1 = P \pm dP$, so ist unter Anwendung einer bekannten Regel der Abkürzungsrechnung

$$\ln \frac{p}{p_1} = -\ln \frac{p \pm dp}{p} = \mp \frac{dp}{p}$$

Dies in die Gleichung 2 eingesetzt, ergibt

$$\frac{1}{\pm dP}\left(\mp \frac{dp}{p}\right) = \frac{Mv}{RT}$$

allgemein

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dP} = -\frac{Mv}{RT} \tag{3}$$

dieselbe Gleichung wie Gleichung 1, nur mit dem umgekehrten Vorzeichen, da ja mit steigendem Quellungsdruck P der Dampfdruck p abnehmen muß.

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf diese Versuche ist ohne weiteres statthaft, da hier ja Gleichgewichte vorliegen. Man kann aber leider aus Gleichung 3 bezüglich der Versuche nichts herauslesen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes der Gele unter verschiedenem Quellungsdruck ist nicht gerade einfach zu messen, und aus irgend welchen anderen Angaben Auskunft zu erhalten über diesen Dampfdruck und die zugehörige Zusammensetzung des Gels, gelingt vorläufig nicht.

Weiter führt uns eine andere Betrachtung, bei der man den Kautschuk als „gelösten" Stoff ansieht und nach der Abhängigkeit des Quellungsdruckes vom Kautschukgehalt c fragt. Die Aehnlichkeit dieser Quellungsdruckmessungen mit osmotischen Messungen an Pfeffer'schen Zellen springt ohne weiteres in die Augen. Daß der Quellungsdruck nicht dem Kautschukgehalt einfach proportional sein kann, leuchtet ein. Bei den osmotischen Versuchen sind die wirksamen gelösten Teilchen ja unabhängig voneinander, und das ist die Ursache, daß man einfach die von ihnen ausgeübte Wirkung ihrer Zahl proportional setzen darf. Hier beim Quellen stehen dagegen die Gelteile in enger Beziehung zueinander und beeinflussen sich gegenseitig zweifellos stark. Man kann auch sagen: bei den gelösten Teilchen überwiegt die Wärmebewegung weitaus die gegenseitige An-

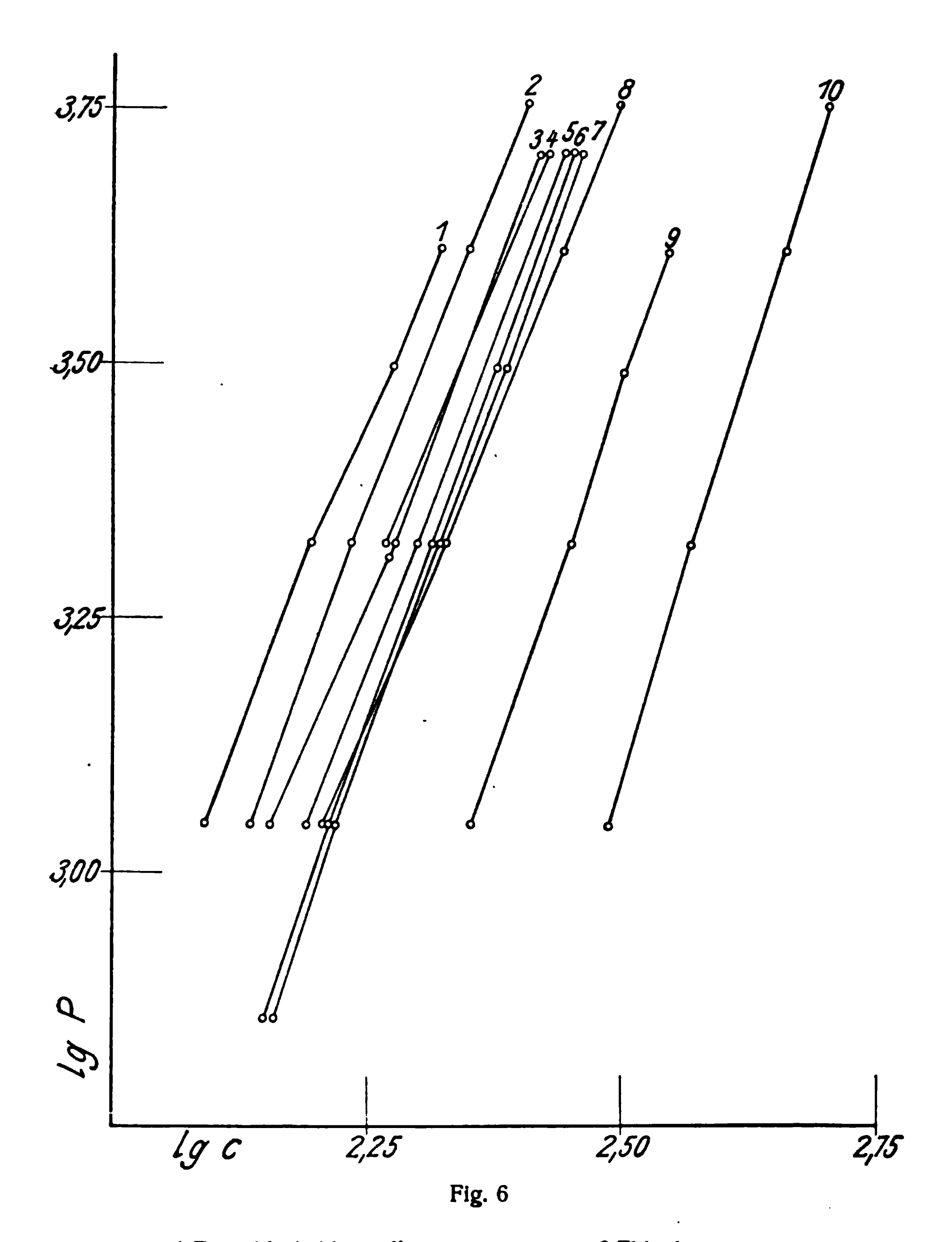


Fig. 6

1 Tetrachlorkohlenstoff
2 Chloroform
3 Azetylendichlorid
4 Tetrachloräthan
5 Toluol
6 Thiophen
7 Benzol
8 Cymol
9 Aether
10 Aethylenchlorid

ziehung; von dem quellenden Stoff gilt das Gegenteil. Tatsächlich bekommt man auch keine Grade, wenn man die P-c-Kurven aufträgt.

Wohl aber hat die nächst einfache Annahme viel für sich. Man kann annehmen, daß die Abhängigkeit des Quellungsdruckes von dem Kautschukgehalt den gleichen Charakter behält bei großen wie bei kleinen Konzentrationen; d. h. einer relativen kleinen Aenderung des Gehaltes entspricht stets eine proportionale relative Aenderung des Druckes, und zwar muß offenbar der Quellungsdruck mit dem Kautschukgehalt zunehmen. Dies ergibt die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{P} = k\frac{dc}{c}, \qquad (4)$$

integriert ergibt sich

$$\ln P = k \ln c + \text{konst.}$$

für den Wert $c = 1$ ist $\ln P_1 = \text{konst.}$; folglich

$$\ln P = k \ln c + \ln P_1 \qquad (5)$$

oder

$$P = P_1\, c^k. \qquad (6)$$

Diese Gleichung wird nun tatsächlich von der Erfahrung in ausgezeichneter Weise bestätigt. Nach Gleichung 5 müssen die ln P-ln c-Kurven Grade sein und dies ist, wie Fig. 6 zeigt, durchaus zutreffend.

Folgende Tabellen veranschaulichen dies zahlenmäßig. Neben den angewandten Drucken P finden sich deshalb die für c beobachteten Werte, sowie die nach der Formel 6 berechneten Werte für c. Die Konstanten P_1 und k wurden in der bekannten Weise bestimmt.

Tabelle XXV
Quellung in Benzol.
$P_1 = 0{,}00044$. $k = 2{,}88$.

P	c beob.	c berech.
720	144,6	143,8
1120	164,2	167,6
2120	208,1	209,1
3120	240,0	239,2
5120	289,4	284,1

Tabelle XXVI
Quellung in Toluol.
$P_1 = 0{,}00280$. $k = 2{,}56$.

P	c beob.	c berech.
1120	155,1	155,2
2120	199,3	199,2
4920	274,7	276,8
5120	283,5	281,2

Tabelle XXVII

Quellung in Cymol.

$P_1 = 0{,}00367. \quad k = 2{,}48.$

P	c beob.	c berech.
1120	161,5	162,7
2120	211,2	210,5
4920	276,5	275,1
5720	313,7	314,0

Tabelle XXVIII

Quellung in Aether.

$P_1 = 0{,}000092. \quad k = 3{,}01.$

P	c beob.	c berech.
1120	224,7	266,2
2120	283,1	279,8
3120	315,8	318,0
4120	349,6	348,8

Tabelle XXIX

Quellung in Chloroform.

$P_1 = 0{,}00265. \quad k = 2{,}64.$

P	c beob.	c berech.
1120	136,7	136,3
2120	172,0	173,3
4120	223,9	223,3
5720	253,2	252,9

Tabelle XXX

Quellung in Tetrachlorkohlenstoff.

$P_1 = 0{,}00566. \quad k = 2{,}53.$

P	c beob.	c berech.
1120	124,5	124,3
2120	156,3	159,9
3120	189,1	186,3
4120	209,2	208,0

Tabelle XXXI

Quellung in Aethylenchlorid.

$P_1 = 0,0000058$. $k = 3,33$.

P	c beob.	c berech.
1120	308,1	306,2
2120	366,8	370,8
4120	456,4	452,5
5720	501,9	499,4

Tabelle XXXII

Quellung in Azetylendichlorid.

$P_1 = 0,00472$. $k = 2,48$.

P	c beob.	c berech.
1120	143,4	147,1
2120	190,0	190,2
5120	261,6	269,3

Tabelle XXXIII

Quellung in Thiophen.

$P = 0,000267$. $k = 2,98$.

P	c beob.	c berech.
720	142,1	143,5
1120	164,3	165,8
2120	206,3	205,6
3120	237,7	234,2
5120	275,5	276,0

Tabelle XXXIV

Quellung von Gelatine in Wasser.

$P_1 = 0,000012$. $k = 3,10$.

P	c beob.	c berech.
520	306,3	298,2
720	317,1	321,4
1120	361,3	370,0
2120	460,5	455,0
3120	504,4	515,3
4120	555,0	563,6
5120	613,3	605,5

In der nun folgenden Tabelle sind auch die von J. Reinke erhaltenen Werte für die Quellung von Laminaria mittels derselben Formel berechnet worden, und auch hier ist die Uebereinstimmung recht befriedigend.

Tabelle XXXV
Quellung von Laminaria in Wasser (J. Reinke).
$P_1 = 0{,}00052$. $k = 4{,}13$.

Druck pro qcm	Volumprozente Trockensubstanz beob.	Volumprozente Trockensubstanz berech.
240	23,9	23,6
2240	32,8	40,3
6240	50.7	51,7
10240	63,0	64,1
20240	74 1	68,9
30240	81.3	76,0
40240	86,1	81,5

Aus der guten Uebereinstimmung für so verschiedene Stoffe, wie Kautschuk, Gelatine und endlich Laminaria, kann man wohl schließen, daß diese Formel eine allgemeine Beziehung zwischen Quellungsdruck und Gehalt wiedergibt und über einen beträchtlichen Druckbereich gültig ist.

Aus der Fig. 6 ersieht man weiter noch, daß die für verschiedene Flüssigkeiten geltenden Grade einander weitgehend parallel sind; d. h. der Wert k ist für die verschiedenen Flüssigkeiten nahezu gleich. Nachfolgende Tabelle XXXVI umfaßt die erhaltenen k-Werte.

Tabelle XXXVI

Quellender Stoff	Flüssigkeit	k
Kautschuk	Benzol	2,88
„	Toluol	2,56
„	Cymol	2,48
„	Aether	3,01
„	Chloroform	2,64
„	Tetrachlorkohlenstoff	2,53
„	Aethylenchlorid	3,33
„	Tetrachloräthan	2,86
„	Azetylendichlorid	2,48
„	Thiophen	2,98
Gelatine	Wasser	3,10

Wie man sieht, unterscheiden sich die k-Werte tatsächlich nur wenig voneinander. Die Deutung dafür soll in folgender Ueberlegung gegeben werden.

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen dem Quellungsdruck eines Gels und seinem inneren Zusammenhalt. Damit ist der Druck gemeint, der den inneren Zusammenhalt des Gels bedingt und mit dem z. B. die Elastizität, Zugfestigkeit u. a. m. verknüpft ist[1]). Dies ist zunächst schon an sich wahrscheinlich. Quellungsdruck und Zusammenhalt wachsen stark mit wachsendem Kautschukgehalt.

Thermodynamisch läßt sich dieser Zusammenhang noch schärfer fassen. Man habe ein Gel unter dem Quellungsdruck P und mit dem Zusammenhalt K und lasse es um ein sehr Geringes quellen, so daß P und K als unverändert gelten können. Es wird dann die Arbeit PdV geleistet. Dies ist aber nur die äußere Arbeit. Es kommt noch innere Arbeit hinzu. Man könnte sich ja vorstellen, daß man zunächst die zum Quellen nötige Flüssigkeit nicht hinzutreten läßt, sondern das Gel erst durch Zug um dV vergrößert; es wäre dann Arbeit gegen den Zusammenhalt zu leisten, und zwar KdV[2]). Diese Arbeit gewinnt man also, wenn man das Gel quellen läßt. Die totale Arbeit, innere plus äußere, wäre also

$$dA = K\,dV + P\,dV.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz muß dieses dA ein totales Differential sein. Daraus folgt

$$\frac{\partial K}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial V}$$

oder

$$\frac{\partial K}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial V}$$

und daraus

$$\frac{\partial K}{\partial c} = \frac{\partial P}{\partial c}. \qquad (7)$$

---

1) Es ist dieser Ausdruck statt des zunächst sich aufdrängenden Wortes Binnendruck gewählt, weil man bei dem letzten stets an die Anziehung zwischen Molekülen denkt, während es sich hier zunächst um den Zusammenhang zwischen den kleinsten Teilen des Gels, den Mizellen oder Globuliten, handelt.

2) In einer früheren analogen Betrachtung hatte H. Freundlich (Kapillarchemie S. 502) statt des Zusammenhaltes den Elastizitätskoeffizienten eingeführt. Dies ist nicht richtig, denn es handelt sich um eine Vergrößerung des Gesamtvolums, nicht um eine Verlängerung bei gleichzeitiger Verkleinerung des Querschnittes. Diese Vergrößerung des Gesamtvolums entspricht der Erscheinung, daß man etwa das Volum einer Flüssigkeit unter negativem Druck gegen den Binnendruck vergrößert.

Der Zusammenhalt muß also in der gleichen Weise von der Konzentration abhängen wie der Quellungsdruck. Nimmt man nun an, daß die Aenderung des Zusammenhaltes mit der der Konzentration nur vor allem von der räumlichen Verteilung des festen Stoffes im Gel und der dadurch bedingten gegenseitigen Anziehung von dessen Teilchen abhängt, weniger davon, welche Flüssigkeit die Zwischenräume erfüllt, so ist die Aenderung des Zusammenhaltes mit der Konzentration unabhängig von der Natur der Flüssigkeit und nach Gleichung 7 auch die Aenderung des Quellungsdruckes unabhängig von der Natur der Flüssigkeit.

Experimentelle Beweise für diesen Zusammenhang zwischen Quellungsdruck und Zusammenhalt lassen sich zur Zeit schwer anführen. Folgende Tatsache kann aber in gewissem Sinne als ein solcher gelten: die Elastizität von Gelatinegelen hängt nach Versuchen von W. Leick[1]) nahezu vom Quadrate der Gelatinekonzentration ab.

Nun hängt der Zusammenhalt K fraglos eng mit dem Elastizitätskoeffizienten zusammen, ist ihm wahrscheinlich proportional, so daß dies tatsächlich als Bestätigung gelten kann.

Allerdings ist der Exponent k beim Quellungsdruck dem Werte 3 näher als dem Werte 2. Ehe man sich aber bestimmte Vorstellungen von der Struktur des Gels macht, läßt sich über die absoluten Zahlenwerte kaum etwas aussagen.

Von Interesse ist ein Vergleich der quellenden Wirkung verschiedener Flüssigkeiten. Die Werte P_1 eignen sich nicht dazu, sie sind ohne physikalischen Sinn, da sie ja den Quellungsdruck bei der Konzentration $c = 1$ bedeuten: bei dieser Konzentration ist aber das Gel nicht als solches existenzfähig. Zweckmäßiger ist es, bei einem gegebenen Ueberdruck die aufgenommenen Mengen bez. Volume Flüssigkeit zu vergleichen, wie dies in der nachfolgenden Tabelle geschehen ist.

In Tabelle XXXVII sind zum Vergleich auch Werte eingeführt, die G. Flusin gefunden hat, und zwar sind dies die Endwerte, die er nach 24 Stunden bekam. Trägt man seine Ergebnisse graphisch auf, so sieht man, daß nach 3 Stunden nur noch eine sehr geringe Zunahme statthatte; man kann also diese Werte in erster Annäherung als Gleichgewichtswerte betrachten, wenn auch G. Flusin sie nicht als Gleichgewichtswerte ansieht. Diese Werte stimmen der Größenordnung nach eigentlich überraschend gut mit meinen überein; es

---

[1]) Drud. Ann. 14, 139 (1904).

sieht so aus, als ob die Vulkanisierung (G. Flusin's Kautschuk war vulkanisiert) keinen grundlegenden Unterschied in der Quellbarkeit hervorruft.

Tabelle XXXVII

Flüssigkeit	Aufgenommene Menge in Gewichtsprozenten bei 1120 g Ueberdruck	Aufgenommene Menge in Gewichtsprozenten nach Versuchen von G. Flusin mit vulkanisiertem Kautschuk ohne Ueberdruck
Benzol	441	517
Toluol	465	640
Cumol	413	—
Cymol	438	—
Aether	240	246
Chloroform	931	1441
Tetrachlorkohlenstoff	1106	—
Aethylenchlorid	271	—
Azetylenchlorid	735	—
Thiophen	532	—

Es wurde vergeblich nach anderen Eigenschaften der Flüssigkeiten gesucht, bei denen sie sich in ähnlicher Folge aneinander reihen. Am wahrscheinlichsten ist wohl ein Parallelismus mit ihrer Lösefähigkeit für Stoffe, die dem Kautschuk verwandt sind, etwa Isopren, Limonen u. a. m.

Was läßt sich nun auf Grund dieser Versuche über die Natur des Quellungsvorganges aussagen? Zunächst sei angenommen, daß auch der Kautschuk ein Gel ist, daß er also eine ähnliche ultramikroskopische bez. amikroskopische Struktur hat, wie sie neuerdings von R. Zsigmondy[1]) und W. Bachmann[2]) für Gele von Kieselsäure, Gelatine u. a. nachgewiesen ist. Die Tatsache, daß sich der Kautschuk bezüglich seiner Quellung in organischen Flüssigkeiten ganz so verhält wie die Gelatine beim Quellen in Wasser — es gilt die gleiche Gesetzmäßigkeit $P = P_1 c^k$ und k hat denselben Zahlenwert — spricht mit Entschiedenheit für die Berechtigung dieser Annahme.

Wenn man von einer Auffassung der Quellung als einer chemischen Reaktion absieht, hat man eigentlich mit dreierlei Möglichkeiten zu rechnen — erstens der Quellung als reinem Kapillarvorgang: das Gel besteht aus ultramikroskopischen bez. amikroskopischen, amorphfesten Teilchen, den Mizellen oder Globuliten, deren Abstand zueinander auch ultramikroskopisch bez. amikroskopisch ist; beim Quellen

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 356 (1911).
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 73, 125 (1911).

tritt zunächst Benetzung durch die quellende Flüssigkeit ein, also Adsorption an den Wänden der Globuliten, dann Ausfüllen der kapillaren Räume mit Flüssigkeit. Die Globuliten bleiben bei dieser Auffassung unverändert, was Größe u. a. anbetrifft. Zweitens: die Quellung als reiner Lösungsvorgang: die Globuliten lösen die Flüssigkeit, sie verändern also dabei Größe, Dichte usw. Dies entspricht wohl der Auffassung von J. Katz.

Drittens — und dies ist vielleicht das wahrscheinlichste — es findet sowohl die kapillare Wirkung wie die Lösung statt.

Allerdings sprechen diese Quellungsdruckversuche wohl am meisten für kapillare Wirkung. Denn daß die Abhängigkeit des Zusammenhaltes des Gels von dem Gehalt, wie oben angenommen wurde, wesentlich von der Konzentration der Globuliten abhängen soll, weniger von der Natur der Flüssigkeit, daß also mit anderen Worten, der Exponent k so wenig von Flüssigkeit zu Flüssigkeit variiert, das ist nicht so ganz leicht verständlich, wenn man eine Lösung der Flüssigkeit in den Globuliten und eine Aenderung in deren Eigenschaften annimmt. Da würde man schon ein mehr spezifisches Verhalten erwarten müssen. Dagegen wäre ein solches Verhalten durchaus begreiflich, wenn Größe, Struktur usw. der Globuliten erhalten bleibt und die quellend wirkende Flüssigkeit nur den gegenseitigen Abstand verändert. Möglicherweise überwiegt tatsächlich bei den Drucken, um die es sich hier handelte, diese kapillare Wirkung die lösende, während bei kleinen Drucken letztere mehr und mehr hervortritt.

Schließlich noch einige Bemerkungen bezüglich der Geschwindigkeitsmessungen. Man ist natürlich versucht, diesen Vorgang auf einen anderen einfacheren zurückzuführen. An zwei derartige wird man zunächst denken: an eine Diffusion oder an ein Aufsteigen in einem Gerüst kapillarer Zwischenräume. In beiden Fällen stößt die Betrachtung auf Schwierigkeiten. Im ersten Falle bei einer Diffusion hätte man eine schwer zu definierende, variable Diffusionsschicht. Es ändert sich ja die Dicke der quellenden Schicht beim Quellen, und hält man, gemäß der oben angestellten Betrachtung, die Quellung für einen Lösungsvorgang, so ändert sich die Dicke, bez. der Radius der Globuliten und damit die Diffusionsschicht. Im zweiten Falle wird alles dadurch sehr verwickelt, daß das Gerüst kapillarer Räume nicht starr ist, sondern beim Quellen seine Dimensionen ändert.

Wären die oben gefundenen Werte ihrer absoluten Größe nach zuverlässig, so könnte man versuchen, umgekehrt nach ihrer Größe zu entscheiden, ob eine Diffusion oder ein kapillarer Aufstieg wahr

scheinlicher ist, und man könnte dann weiter erörtern, wieso eine Gleichung erster Ordnung die wirkliche Abhängigkeit so befriedigend wiedergibt; ferner würde sich daraus manches über die Natur der Gele schließen lassen. So sind sie aber, wie oben erwähnt, nur als vorläufige Werte anzusehen.

Immerhin scheint aus ihnen hervorzugehen, daß Quellungsgeschwindigkeit und Quellungsgleichgewicht unabhängig voneinander sind. Man sieht aus Tabellen XVIII und XX, daß z. B. Kautschuk in Chloroform merklich langsamer quillt als in Benzol, obwohl im Gleichgewicht bedeutend mehr Chloroform aufgenommen wird, und es ist unwahrscheinlich, daß die zufälligen Faktoren, die die Größe der beobachteten Konstanten $\varkappa$ noch beeinflussen können (Durchlässigkeit der Tonzellen), einen solchen Einfluß ausüben sollen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Methode ausgearbeitet, um die Quellung unter Druck (bis etwa 6 Atmosphären) quantitativ zu verfolgen, und mit ihr die Quellung von (rohem) Kautschuk in organischen Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Cumol, Cymol, Aether, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aethylenchlorid, Tetrachloräthan, Azetylendichlorid, Thiophen) und von Gelatine in Wasser untersucht.

2. In allen Fällen stellte sich bei gegebenem Druck ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein, der sich von niederen wie von höheren Drucken aus umkehrbar erreichen ließ.

3. Zwischen dem Druck P und dem Gehalt c an quellbarem Stoff (g Kautschuk bez. Gelatine in 1000 ccm Kautschuk bez. Gelatine + Flüssigkeit) ergab sich eine Beziehung

$$P = P_1 c^k,$$

in der P_1 und k Konstante sind. k hat immer ungefähr denselben Wert von etwa 3. P_1 variiert stark von Gel zu Gel und von Flüssigkeit zu Flüssigkeit. Auch die früheren Versuche von J. Reinke an Laminariascheibchen lassen sich nach dieser Gleichung befriedigend berechnen.

4. Die Flüssigkeiten ordneten sich beim Kautschuk nach der Stärke ihrer Fähigkeit, die Quellung zu verursachen, in der Reihenfolge: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrachloräthan, Azetylendichlorid, Thiophen, Toluol, Benzol, Cymol, Cumol, Aethylenchlorid, Aether. In vier Fällen hatte G. Flusin mit einer anderen Methode eine analoge Reihenfolge bei vulkanisiertem Kautschuk erhalten.

5. Die Quellung von Gelatine in wässerigen Salzlösungen ließ sich nicht nach dieser Methode untersuchen, da die Löslichkeit der Gelatine in diesen zu groß war.

6. Es wurden mit derselben Anordnung halbquantitative Messungen der Quellungsgeschwindigkeit ausgeführt; mit befriedigender Genauigkeit erwies sich stets eine Gleichung erster Ordnung

$$\varkappa = \frac{1}{z} \ln \frac{w_\infty}{w_\infty - w}$$

als gültig. Hier ist z die Zeit, w_∞ die im Gleichgewicht aufgenommene Flüssigkeitsmenge, w die zur Zeit z aufgenommene, $\varkappa$ ist eine Konstante. Dies entspricht auch früheren Erfahrungen.

7. In ihrer Gesamtheit sprechen diese Ergebnisse mehr zugunsten der Annahme, daß die Quellung ein wesentlich kapillarer Vorgang ist; weniger dafür, daß es sich hierbei um einen reinen Lösungsvorgang handelt.

Die Untersuchung wurde im phys.-chem. Institut zu Leipzig in den Jahren 1910—1912 ausgeführt.

Phys.-chem. Institut der Universität Leipzig.
Phys.-chem. Institut d. Herzogl. Techn. Hochschule Braunschweig.



Chem. L

KOLLOIDCHEMISCHE BEIHEFTE

(ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT)

Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie

herausgegeben von

DR. WO. OSTWALD

Privatdozent an der Universität Leipzig

BAND III HEFT 12

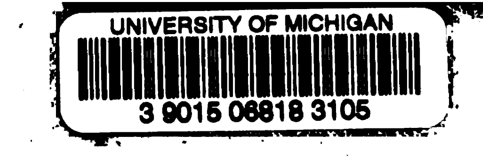
INHALT:

E. Posnjak (Moskau): Ueber den Quellungsdruck (mit 5 Abbildungen).

DRESDEN und LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

Ausgegeben am 1. September 1912

Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N.


UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06818 3105



